

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

1. General formula (A-1)



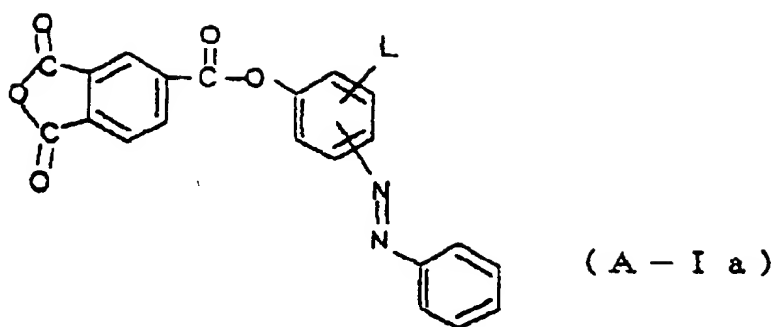
Inside of [formula and L is hydrogen, a hydroxyl group, or -OCOR (it is here and R is an alkyl group or an aromatic machine).

***** Ar¹ and Ar² show the aromatic machine which may have a substituent on a ring. Ar³ has at least one acid-anhydride machine on a ring, and also shows the aromatic machine which may have a substituent. |

The azo content carboxylic-acid anhydride come out of and expressed.

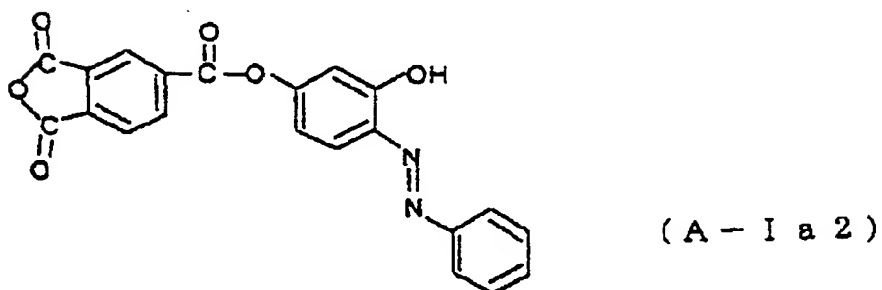
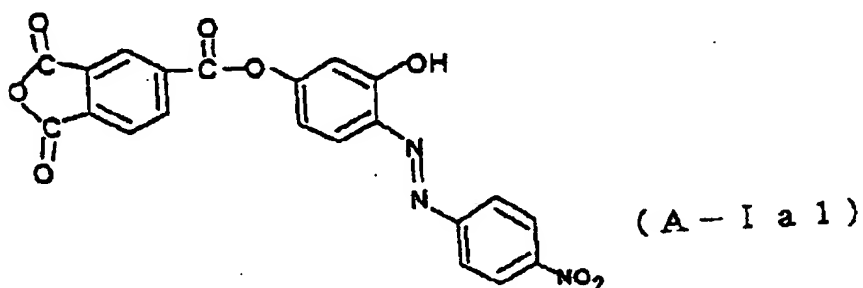
2. It is Azo Content Carboxylic-Acid Anhydride of Claim 1, and is the Following Formula (A-1a).

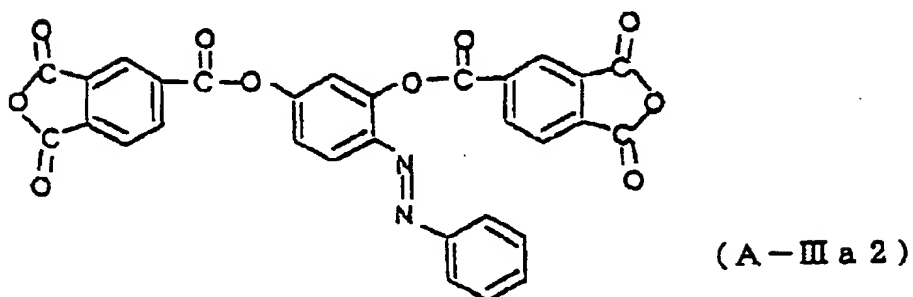
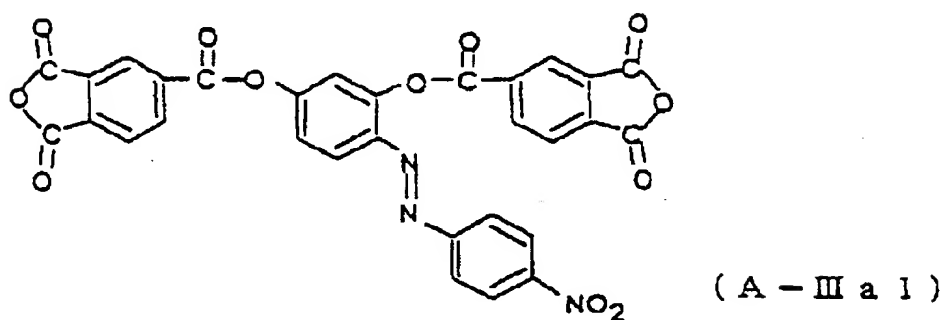
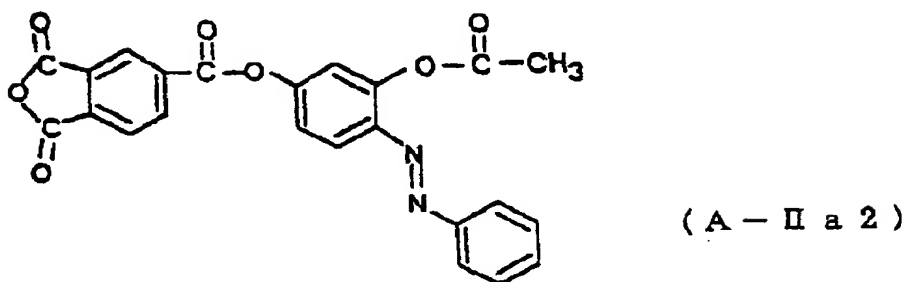
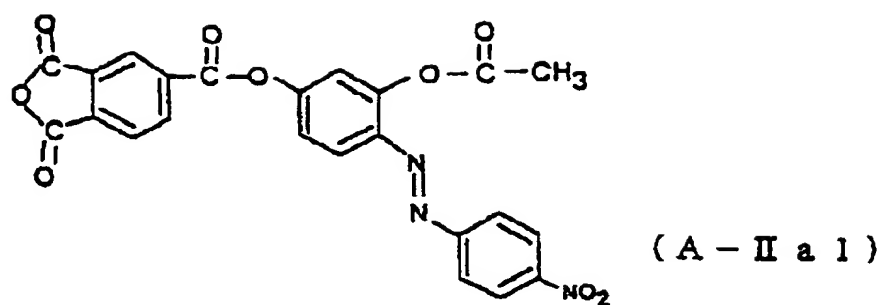
The azo content carboxylic-acid anhydride come out of and expressed.



L shows hydrogen, a hydroxyl group, or -OCOR (it is here and R is an alkyl group or an aromatic machine) among [formula, and the hydrogen atom on the benzene ring may be replaced by the substituent.]

3. Azo content carboxylic-acid anhydride of any 1 which is azo content carboxylic-acid anhydride of claim 2, and is chosen from compound of following formula (A-Ia1), formula (A-Ia2), formula (A-IIa1), formula (A-IIa2), formula (A-IIIa1), and formula (A-IIIa2).





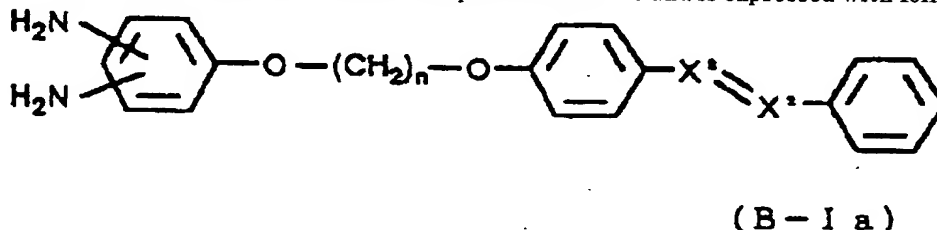
4. General formula (B-I)

$\text{Ar}_4\text{-O-D-Ar}_1\text{-X}_2\text{=X}_2\text{-Ar}_2$ (B-I)

Ar_1 and Ar_2 show among [formula the aromatic machine which may have a substituent on a ring. Ar_4 has at least one amino group on a ring, and also shows the aromatic machine which may have a

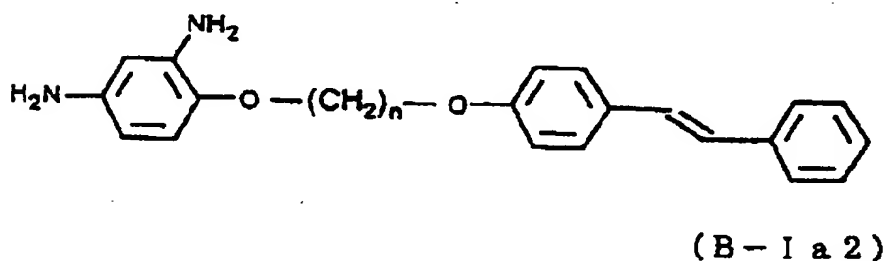
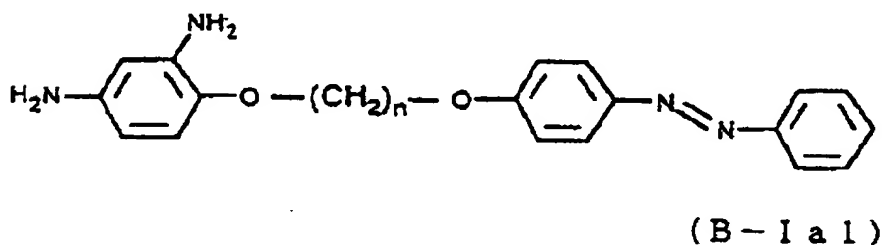
substituent. D - N·X1· or ·(CR1R2CR1R2·X1) N· is Shown. (CR One R2) (O or n shows [however, / the alkyl group in which R1 and R2 may have hydrogen or a substituent, and X1 show S, and] integer of 2-20) X2 are N or CR3 (however, R3 shows the alkyl group which may have hydrogen or a substituent.). even if two X2 is the same, it may differ] The amine compound come out of and expressed.

5. Amine compound which is amine compound of claim 4 and is expressed with following formula (B-Ia).



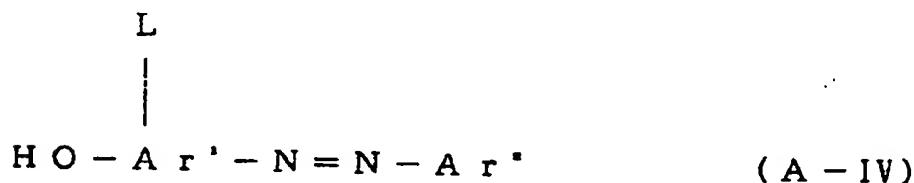
X2 is N or CR3 (however, R3 shows the alkyl group which may have hydrogen or a substituent.) among [formula, even if two X2 is the same, it may differ, n shows the integer of 2-20, and the hydrogen atom on the benzene ring may be replaced by the substituent]

6. Amine compound of any 1 which is amine compound of claim 5 and is chosen from compound of following formula (B-Ia1) and formula (B-Ia2).



n shows the integer of 2-20 among [formula.]

7. Formula (A-IV)



Inside of [formula and L is hydrogen, a hydroxyl group, or -OCOR (it is here and R is an alkyl group or an aromatic machine).

***** Ar1 and Ar2 show the aromatic machine which may have a substituent on a ring.] To the azo content hydroxy ring compound come out of and expressed, or its salt, they are a formula (A-V) or a formula (A-V').

Ar3-CO-Q (A-V)

(Ar3-CO)2O (A-V')

Among [formula, Ar3 has at least one acid-anhydride machine on a ring, and also shows the aromatic machine which may have a substituent, and Q shows a halogen atom.]

The manufacturing method of the azo content carboxylic-acid anhydride of a claim 1 which comes out, adds the acid halide or the acid anhydride expressed, and is characterized by making it react to the bottom of base existence.

8. Formula (B-II)

Y-D-Ar1-X2=X2-Ar2 (B-II)

Ar1 and Ar2 show among [formula the aromatic machine which may have a substituent on a ring. D - N-X1- or -(CR1R2CR1R2-X1) N- is Shown. (CR One R2) (O or n shows [however, / the alkyl group in which R1 and R2 may have hydrogen or a substituent, and X1 show S, and] integer of 2-20) X2 are N or CR3 (however, R3 shows the alkyl group which may have hydrogen or a substituent.). even when two X2 is the same -- differing -- **** -- Y shows a leaving group.] The compound come out of and expressed, and a formula (B-III)

Ar4-OH (B-III)

Among [formula, Ar4 has at least one amino group on a ring, and also shows the aromatic machine which may have a substituent.] The manufacturing method of the amine compound of the claim 4 characterized by coming out and making the compound expressed or its salt react.

9. Polyimide resin which comes to contain compound of at least 1 chosen from azo content carboxylic-acid anhydride of claim 1 - claim 3, and amine compound of claim 4 - claim 6.

10. Polyimide resin of the claim 9 which the acid-anhydride component containing the azo content carboxylic-acid anhydride of either a claim 1 - the claim 3 and an amine component are made to react, and is obtained.

11. Polyimide resin of the claim 9 which the amine component containing the amine compound of either a claim 4 - the claim 6 and an acid-anhydride component are made to react, and is obtained.

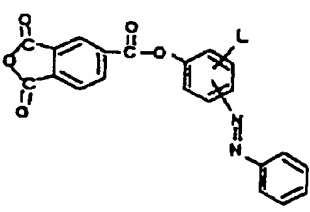
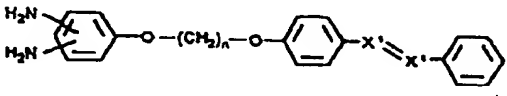
12. Polyimide resin of the claim 9 which the acid-anhydride component containing the azo content carboxylic-acid anhydride of either a claim 1 - the claim 3 and the amine component containing the amine compound of either a claim 4 - the claim 6 are made to react, and is obtained.

[Translation done.]

PCT

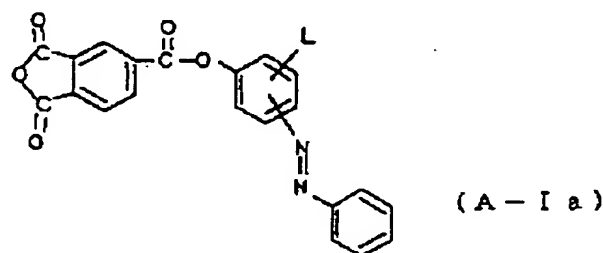
世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



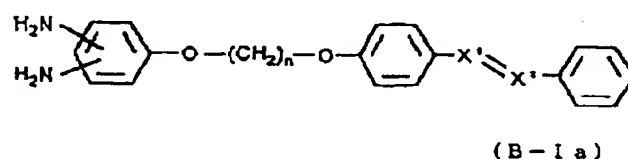
<p>(51) 国際特許分類 C07C 217/86, 213/06, 251/24, 245/08, C07D 307/78, C08G 73/10, 73/12, G02F 1/1337</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/02233</p>
		<p>(43) 国際公開日 1997年1月23日(23.01.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/01887</p> <p>(22) 国際出願日 1996年7月8日(08.07.96)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平7/170824 1995年7月6日(06.07.95) 特願平8/23838 1996年2月9日(09.02.96)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.)(JP/JP) 〒163-04 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者：および</p> <p>(75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 本田 裕(HONDA, Yutaka)(JP/JP) 〒300 茨城県土浦市乙戸南1-17-8 Ibaraki, (JP) 福地 巖(FUKUCHI, Iwao)(JP/JP) 〒305 茨城県つくば市花畑1-15-18 日立化成紫峰寮A404号 Ibaraki, (JP) 宮寺信生(MIYADERA, Nobuo)(JP/JP) 〒305 茨城県つくば市二の宮4-6-3 LM筑波学園都市312号 Ibaraki, (JP)</p>	<p>加藤利彦(KATO, Toshihiko)(JP/JP) 〒300-42 茨城県つくば市小田3005 Ibaraki, (JP) ジョハール, パーミンダー シン (JOHAR, Perminder Singh)(IN/IN) チャンディガー-160047、セクター 33/A、エイチ 第7S Chandigarh, (IN)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 富田和子, 外(TOMITA, Kazuko et al.) 〒220 神奈川県横浜市西区北幸2丁目9-10 横浜HSビル7階 Kanagawa, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO特許 (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), ユー ラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54)Title: NOVEL CARBOXYLIC ACID ANHYDRIDES, AMINE COMPOUNDS, POLYIMIDE RESIN, AND PROCESS FOR THE PRODUCTION OF THESE</p>		
<p>(54)発明の名称 新規なカルボン酸無水物、アミン化合物、ポリイミド樹脂及びそれらの製造法</p>		
<div style="text-align: center;">  <p>(A-1a)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(B-1a)</p> </div>		
<p>(57) Abstract Azaoic carboxylic acid anhydrides of general formula (A-1a) and amine compounds of general formula (B-1a): [wherein L is hydrogen or the like; X² is N or CR³ (R³ being hydrogen or the like); and n is an integer of 2 to 20]; and a polyimide resin containing at least one of the acid anhydrides and amine compounds and is useful as a rubbingless liquid-crystal alignment film.</p>		

(57) 要約

式 (A-I a) のアゾ基含有カルボン酸無水物



及び、式 (B-I a) のアミン化合物



〔上記式中、L は水素等で、 X^2 は N 又は CR^3 (R^3 は水素等を示す)、 n は 2 ~ 20 の整数を示す。〕、並びに上記化合物の酸無水物及びアミン化合物の少なくとも一の化合物を含んでなるラビングレス液晶配向膜に有用なポリイミド樹脂。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AU	オーストラリア	EE	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AZ	アゼルバイジャン	ES	スペイン	LT	リトアニア	RU	ロシア連邦
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FI	フィンランド	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BB	バハマ	FR	フランス	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロベニア
BG	ブルガリア	GE	グルジア	MD	モルドバ共和国	SK	スロバキア
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SS	スウェーデン
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MK	マケドニア共和国	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	ML	マリ	TG	トーゴ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CC	中東アフリカ共和国	IT	イタリア	MR	モリタニア	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	JP	日本	MW	マラウイ	TR	トルコ
CH	スイス	KE	ケニア	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボワール	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	US	合衆国
CU	キューバ	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム

明細書

新規なカルボン酸無水物、アミン化合物、ポリイミド樹脂
及びそれらの製造法

技術分野

本発明は、液晶配向膜、特にラビングレス液晶配向膜
(ラビングしない方法で配向能を保持させる液晶配向膜)
の材料として、あるいは光導波路、波長変換素子等の非線
形光学材料として有用に用いられうる、新規なカルボン酸
無水物、アミン化合物、ポリイミド樹脂及びそれらの製造
法に関する。

背景技術

ジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物又はテトラ
カルボン酸テトラハライド等と反応させるとポリイミドを
与え、ジアミン化合物とジカルボン酸無水物又はジカルボ
ン酸ハライド等と反応させるポリアミドを与え、ジアミン
化合物とトリカルボン酸一無水物と反応させるとポリイミ
ドアミドを与える。これらの縮合系ポリマーは耐熱性に優
れており、液晶表示素子、光通信、電子材料、航空宇宙材
料等の分野で幅広く使用されている。近年は、優れた耐熱
性に加えて、更に種々の性能や高機能性を併せ持つ材料の
要請も強い。

ところで、液晶表示素子における液晶配向膜としては、従来、基板上に形成させた樹脂の薄膜をラビング法で処理した液晶配向膜が主として利用されている。ラビング法は、基板上に形成させた樹脂膜をベルベット上に多数の繊維で覆われた布でこすることによって液晶分子を膜表面で一定方向に配向させる「液晶配向能」を持たせる方法で、簡便なプロセスである。

ポリイミド液晶配向膜に、ジアゾアミン色素をドーブし、ラビング法によって一定方向に液晶を配向させたセルを作製し、これに偏光レーザー光を照射すると、その液晶の配向方向が照射した偏光の電場方向に対し垂直方向に変化することがギボンス (W. M. Gibbons) らによって報告された (Nature、第351巻、第49頁、1991年)。

また、液晶表示素子基板の表面をフォトクロミック分子で化学修飾すると、光照射のみによって液晶分子の垂直配向・平行配向間をスイッチングできること、及び偏向照射によって平行配向の方向を変化させうることが報告された (市村：応用物理、第62巻第10号、第998頁、1993年等)。

これらの研究は、現在実用化されている液晶表示素子のような電界駆動型液晶表示素子とは異なる次世代の光駆動型液晶表示素子の先駆的研究である。

前記ラビング法を用いた場合には、ラビング時にラビン

3

グ布から繊維が脱落すること、ラビング時に静電気が発生しごみを付着しやすくなること、それらの繊維やごみが基板に擦り付けられて傷をつけること、繊維やごみが付着したままパネルが組まれるとセルギャップが不良になること、これを避けるためラビング後に基板を洗浄する工程が必要となること、配向膜の材料によっては洗浄による配向性能の劣化、等の問題がある。また、アクティブマトリックス型液晶表示素子といわれるものでは、静電気が原因でスイッチング素子が破壊されることがある。更に、基板に凹凸がある場合や基板面積が大きい場合は、均一にラビングすることが困難である。

また、ギボンスらによって報告された色素ドーブ法や市村によって報告された方法は光駆動型液晶表示素子の先駆的研究であるが、これを電界駆動型液晶表示素子の液晶配向膜として利用しようとしても液晶配向能を長時間保持できるものではなく、電界駆動型液晶表示素子に用いるためには未だ実用的なものではない。

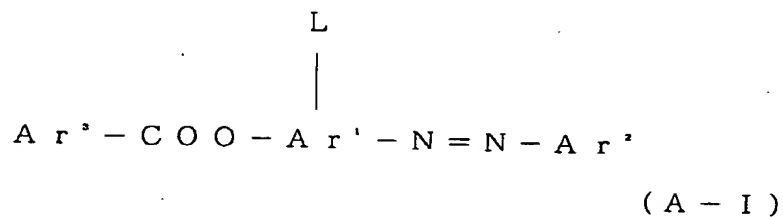
発明の開示

本発明の目的は、ラビング法ばかりではなく、ラビングしない方法（ラビングレス配向法）によっても配向能を長時間保持できる液晶配向膜の調製に好適なポリイミド樹脂と、そのポリイミド樹脂の製造原料となる新規なモノマーのカルボン酸無水物及びアミン化合物を提供することであ

る。

本発明は、先ず、アゾ基含有カルボン酸無水物に関する。

本発明のアゾ基含有カルボン酸無水物は、次の一般式
(A-I)



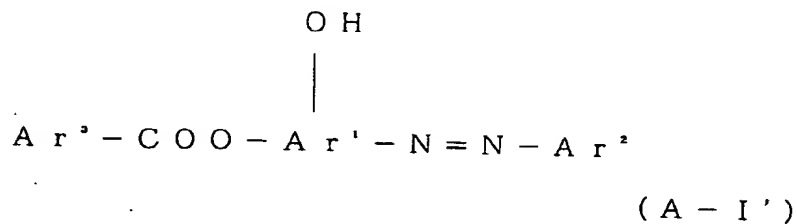
[式中、

Lは水素、水酸基、又は-O-C-O-R（ここで、Rはアルキル基又は芳香族基）を示し、

Ar¹及びAr²は、芳香環上に置換基があってもよい芳香族基を示し、

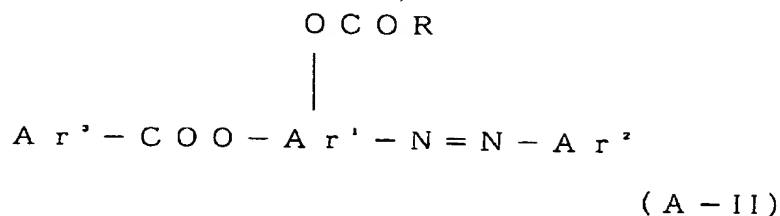
Ar³は、芳香環上に少なくとも1個の酸無水物基をもつほか置換基があってもよい芳香族基を示す。]で表される。

上記一般式(A-I)のうち、Lが水酸基であるものは、次の一般式(A-I')



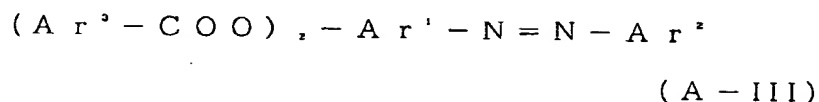
〔式中、 $A r^1$ 、 $A r^2$ 及び $A r^3$ は、式（A-I）における意味と同じ。〕で表される。

上記一般式（A-I）のうち、Lが $-O C O R$ （ここで、Rはアルキル基又は芳香族基）であるものは、次の一般式（A-II）で表される。



〔式中、 $A r^1$ 、 $A r^2$ 及び $A r^3$ は、式（A-I）中における意味と同じ。〕で表されるアゾ基含有カルボン酸無水物である。

上記一般式（A-II）のうち、Rが $A r^3$ であるものは、次の一般式（A-III）



〔式中、 $A r^1$ 、 $A r^2$ 及び $A r^3$ は、式（A-I）中における意味と同じ。〕で表される。

上記の式（A-I）、（A-I'）、（A-II）及び（A-III）において、 $A r^1$ 、 $A r^2$ 及び $A r^3$ を構成する芳香環としては、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、チオフェン、ベンゾ〔b〕チオフェン、ナフト〔2, 3-b〕チオフェン、チアスレン、フラン、ピラン、ベンゾ〔b〕

フラン、イソベンゾフラン、クロメン、クサンテン、フェノキサチン、2H-ピロール、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドリジン、イソインドール、3H-インドール、インドール、1H-インダゾール、プリン、4H-キノリジン、イソキノリン、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノオキサリン、キナゾリン、シノリン、プテリジン、4aH-カルバゾール、カルバゾール、 β -カルボリン、フェナンスリジン、アクリジン、ペリミジン、フェナンスロリン、フェナジン、フェナルサジン、イソチアゾール、フェノチアジン、イソオキサゾール、フラザン、フェノキサジン、イソクロマン、クロマン、ピロリジン、ピロリン、イミダゾリジン、イミダゾリン、ピラゾリジン、ピラゾリン、ピペリジン、ピペラジン、インドリン、イソインドリン、キヌクリジン、モルホリン、それらの位置異性体等がある。

芳香環 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 上の置換基としては、酸無水物基、水酸基、アルキル基、アルケニル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルホキシド基、アルキルスルホン基、アルキルシリル基、アルキルシリルオキシ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルキルアリールアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールスルホキシド基、アリールスルホン基、アリールシリル基、アリールシリルオキシ基、ジア

7

リアルアミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、アシルスルホキシド基、アシルスルホン基、アシルシリル基、アシルシリルオキシ基、アシルアミノ基、ジアシルアミノ基、アシルアルキルアミノ基、アシルアリールアミノ基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基、アルキルカルボニル基、アルキルオキシカルボニル基、ホルミル基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基等がある。

ここで、アルキルとしては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル等の飽和炭化水素基、シクロペンチル、シクロヘキシル等の飽和環状炭化水素基、ビニル、アリル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、ベンジル、トリフェニルメチル等の不飽和炭化水素基、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、ヘプタフルオロプロピル等のパーフルオロアルキル、及びそれらの異性基等がある。

アリールとしては、フェニル、ナフチル、ピフェニル、チオフェニル、ベンゾ〔b〕チオフェニル、ナフト〔2, 3-b〕チオフェニル、チアスレンイル、フランイル、ピランイル、ベンゾ〔b〕フランイル、イソベンゾフランイル、クロメンイル、クサンテンイル、フェノクサチンイル、2H-ピロールイル、ピロールイル、イミダゾールイル、ピラゾールイル、ピリジンイル、ピラジンイル、ピリミジンイル、ピリダジンイル、インドリジンイル、イソインドールイル、3H-インドールイル、インドールイ

ル、1H-インダゾールイル、プリンイル、4H-キノリジンイル、イソキノリンイル、キノリンイル、フタラジンイル、ナフチリジンイル、キノオキサリニル、キナゾリニル、シノリンイル、プテリジンイル、4aH-カルバゾールイル、カルバゾールイル、 β -カルボリンイル、フェナンスリジンイル、アクリジンイル、ペリミジンイル、フェナンスロリンイル、フェナジンイル、フェナルサジンイル、イソチアゾールイル、フェノチアジンイル、イソオキサゾールイル、フラザニル、フェノキサジンイル、イソクロマンイル、クロマンイル、ピロリジンイル、ピロリンイル、イミダゾリジンイル、イミダゾリンイル、ピラゾリジンイル、ピラゾリンイル、ピペリジンイル、ピペラジンイル、インドリンイル、イソインドリンイル、キヌクリジンイル、モルホリンイル等の芳香族基がある。

アシルとしては、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブタノイル等のアルキルカルボニル基、ベンゾイル、アルキルベンゾイル、アルキルオキシベンゾイル等のアリールベンゾイル基、メタンスルホニル、エタンスルホニル、パラトルエンスルホニル等のスルホニル基、及びそれらの異性基等がある。

式(A-II)におけるRのアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル等の飽和炭化水素基、シクロペンチル、シクロヘキシル等の飽和環状炭化水素基、ビニル、アリル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、

9

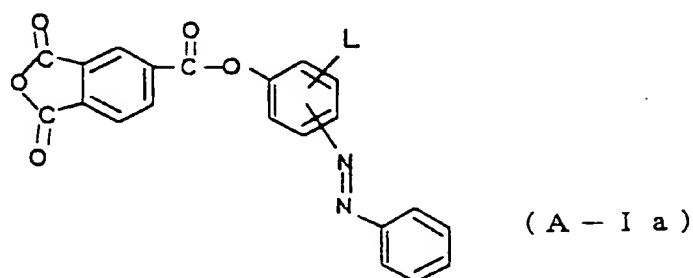
ベンジル、トリフェニルメチル等の不飽和炭化水素基、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、ヘプタフルオロプロピル等のパーフルオロアルキル、及びそれらの異性基等がある。

式(A-II)におけるRの芳香族基としては、フェニル、ナフチル、ビフェニル、チオフェニル、ベンゾ[b]チオフェニル、ナフト[2,3-b]チオフェニル、チアスレンイル、フランイル、ピランイル、ベンゾ[b]フランイル、イソベンゾフランイル、クロメンイル、クサントニル、フェノクサチンイル、2H-ピロールイル、ピロールイル、イミダゾールイル、ピラゾールイル、ピリジンイル、ピラジンイル、ピリミジンイル、ピリダジンイル、インドリジンイル、イソインドールイル、3H-インドールイル、インドールイル、1H-インダゾールイル、プリンイル、4H-キノリジンイル、イソキノリンイル、キノリンイル、フタラジンイル、ナフチリジンイル、キノオキサリンイル、キナゾリンイル、シノリンイル、プテリジンイル、4aH-カルバゾールイル、カルバゾールイル、 β -カルボリンイル、フェナンスリジンイル、アクリジンイル、ペリミジンイル、フェナンスロリンイル、フェナジンイル、フェナルサジンイル、イソチアゾールイル、フェノチアジンイル、イソオキサゾールイル、フラザンイル、フェノキサジンイル、イソクロマンイル、クロマンイル、ピロリジンイル、ピロリンイル、イミダゾリジンイル、イミ

10

ダゾリンイル、ピラゾリジンイル、ピラゾリンイル、ピペリジンイル、ピペラジンイル、インドリンイル、イソインドリンイル、キヌクリジンイル、モルホリンイル等の芳香族基がある。

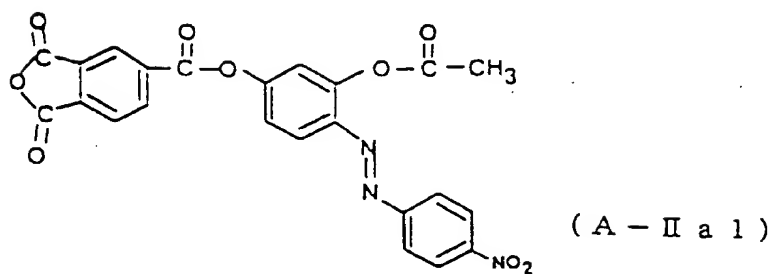
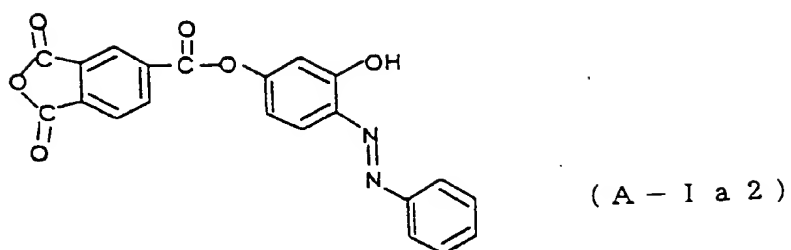
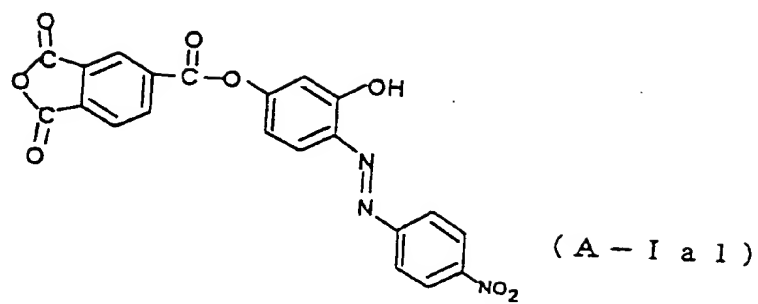
一般式 (A-I) で表されるアゾ基含有カルボン酸無水物のうち、 $A r^1$ 、 $A r^2$ 及び $A r^3$ がいずれもベンゼン環であるものは、次の式 (A-I a)

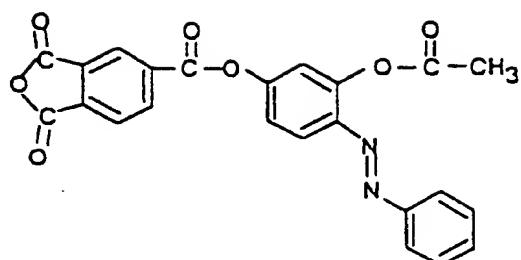


[式中、Lは式 (A-I) 中における意味と同じであり、ベンゼン環上の水素原子は置換基で置換されていてもよい。] で表される。なお、ベンゼン環上の置換基は、先に芳香環 $A r^1$ 、 $A r^2$ 及び $A r^3$ で挙げた置換基と同様である。

このような化合物の具体例は、下記の式 (A-I a 1)、式 (A-I a 2)、式 (A-II a 1)、式 (A-II a 2) 等である。

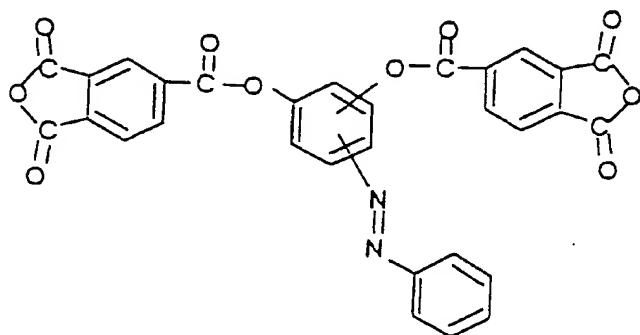
11





(A-II a 2)

一般式 (A-III) で表されるアゾ基含有カルボン酸無水物のうち、 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 がいずれもベンゼン環であるものは、次の式 (A-III a)

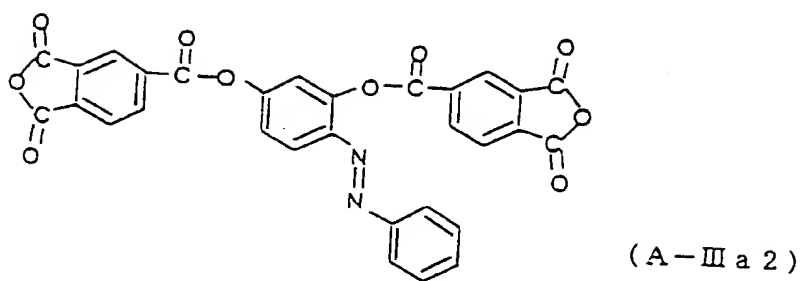
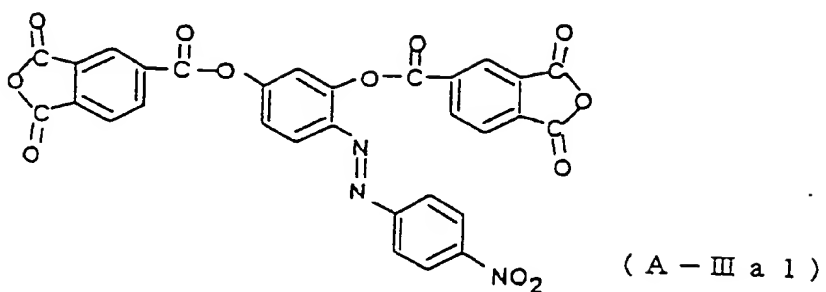


(A-III a)

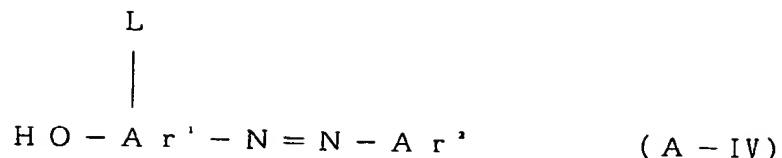
〔式中、ベンゼン環上の水素原子は置換基で置換されていてもよい。〕で表される。

13

このような化合物の具体例は、下記の式 (A-III a 1)、式 (A-III a 2) 等である。



式 (A - I) のアゾ基含有カルボン酸無水物は、次の式 (A - IV)



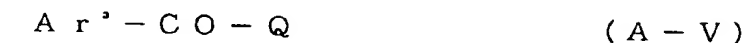
[式中、

L は水素、水酸基、又は $-\text{O} \text{C} \text{O} \text{R}$ (ここで、R はアルキル基又は芳香族基) を示し、

Ar^1 及び Ar^2 は、芳香環上に置換基があってもよい芳香族基を示す。]

で表されるアゾ基含有ヒドロキシ芳香環化合物又はその塩に、

式 (A - V) 又は式 (A - V')



[式中、

Ar^3 は、芳香環上に少なくとも1個の酸無水物基をもつほか置換基があってもよい芳香族基を示し、

Q は、ハロゲン原子を示す。]

で表される酸ハライド又は酸無水物を加え、塩基存在下に、溶媒中で縮合反応させて製造できる。

上記縮合反応に用いる式 (A - V) 又は式 (A - V') の量は、式 (A - IV) に対してモル比で1~2となるよう

に調整することが好ましい。

用いられる溶媒としては、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルホルムアミド等のN，N-ジアルキルアシルアミド溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタン等のアルカン系溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン等があり、また塩基としては、トリエチルアミン、ピリジン、N，N-ジメチルアミノピリジン、N，N-ジイソプロピルエチルアミン、DBU等がある。

ここで、式(A-IV)のアゾ基含有カルボン酸無水物は、



[式(VIII)中、 Ar^2 は、式(A-I)中における意味と同じ。]

で表される芳香族アミンと亜硝酸を酸性条件下にジアゾ化(例えば、新実験化学講座14巻(III)(丸善(株)、昭和53年2月20日発行)1516頁以降に記載の方法)させ、アルカリ性条件下に



[式(IX)中、 Ar^1 は、式(A-I)中における意味と同じ。]

で表される化合物を加えアゾカップリング反応させて製造することができる。上記反応の溶媒としては、通常、水が用いられる。

上記アゾカップリング反応は、よく知られた方法〔新実験化学講座14巻(II)(丸善(株)、昭和52年12月20日発行)1012頁以降記載の方法等〕、例えば、低温下(好ましくは10℃以下)に窒素等の不活性ガスの雰囲気中で反応させて行う。この際、生成するハロゲン酸を捕獲するために、ピリジン、トリエチルアミン、ジメチルアニリン等のアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等の水酸化アルカリ金属又は水酸化アルカリ土類金属、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウム等の水素化アルカリ金属又は水素化アルカリ土類金属、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属を用いることができ、アミン又はアルカリ金属の使用が好ましい。アミン又はアルカリ金属の使用量は、生成するハロゲン酸1モルに対して1〜3モル用いることが好ましい。1モルより少ないとハロゲン酸の捕獲が不十分であり、3モルより多いと副反応等により収率が低下することがある。

上記アゾカップリング反応は、通常、有機溶媒中で行う。溶媒としては、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等のN, N-ジアルキルアシルアミド溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタン等のアルカン系溶媒、ジメチルスルホキシド等があり、好ましく

はN，N－ジアルキルアシルアミド溶媒を用いる。これらは互いに相溶すれば二種類以上を混合してもよい。使用する有機溶媒は、十分に脱水したものをを用いることが好ましい。反応系中に水分が存在すると分解反応のために収率が低下することがある。

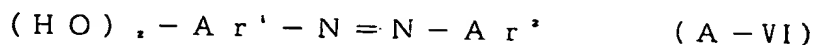
一般式（A－I'）のアゾ基含有カルボン酸無水物に、次式



〔式中、Rは、アルキル基又は芳香族基を示す。〕で表される酸無水物を塩基存在下に反応させると、前記式（A－II）のアゾ基含有カルボン酸無水物とすることができる。

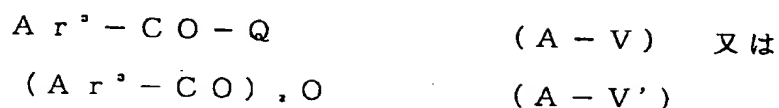
上記縮合反応に用いる式（A－I'）と式（A－VII）の量比は、モル比で1～0.5となるように調整することが好ましい。

用いられる溶媒としては、N，N－ジメチルアセトアミド、N，N－ジメチルホルムアミド等のN，N－ジアルキルアシルアミド溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタン等のアルカン系溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン等があり、また塩基としては、トリエチルアミン、ピリジン、N，N－ジメチルアミノピリジン、N，N－ジイソプロピルエチルアミン、DBU等がある。



〔式中、 $A r^1$ 及び $A r^2$ は、式 (A-I) 中における意味と同じ。〕

で表されるアゾ基含有ジヒドロキシ芳香環化合物又はその塩に、

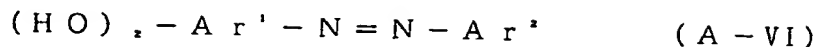


〔式中、 $A r^2$ は式 (A-I) における意味と同じであり、 Q はハロゲン原子を示す。〕で表される酸ハライド又は酸無水物を加え、塩基存在下に縮合反応させて、式 (A-II I) のアゾ気含有テトラカルボン酸無水物を製造することもできる。

上記縮合反応に用いる式 (A-V) 又は (A-V') の量は、式 (A-VI) に対しモル比で 2 以上となるようにする。

用いられる溶媒としては、 N, N -ジメチルアセトアミド、 N, N -ジメチルホルムアミド等の N, N -ジアルキルアシルアミド溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタン等のアルカン系溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン等の溶媒から、生成目的物に合わせて、中間のモノエステル体が沈殿として生じないような適当な溶媒を選ぶ。また、塩基としては、トリエチルアミン、ピリジン、 N, N -ジメチルアミノピリジン、 N, N -ジイソプ

ロピルエチルアミン、DBU等がある。



のアゾ基含有ジヒドロキシ芳香環化合物又はその塩と、



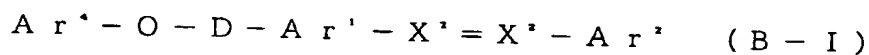
の酸ハライド又は酸無水物との反応の際、原料である式 (A-VI) の化合物の量と式 (A-V) 又は (A-V') の化合物の量の比 (モル比) を 1 ~ 0.5 に調整するか、又は (原料は溶かすが) 生成物のモノエステル体を溶かしにくい難溶性溶媒を反応溶媒とすると、一般式 (A-I') のモノエステル体が優勢に生成される。生成物難溶性溶媒を用いた場合は、原料である式 (A-V) 又は (A-V') の量を式 (A-VI) の量に比べて多く用いても (例えば、モル比で約 2 倍以上使用しても)、モノエステル体が優勢に沈殿となって生成される。

生成物難溶性溶媒を用いる際の溶媒としては、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等の N, N-ジアルキルアシルアミド溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタン等のアルカン系溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン等の中から、合成目的物に応じて適宜選ぶ。

以上のようにして得られる一般式 (A-I) のうち L が

水素又は $-O-C-O-R$ であるカルボン酸無水物は、通常、無水酢酸又は無水酢酸を含む脱水溶媒中で加熱して溶解し、その後徐々に冷却して結晶化させることにより精製することができる。一方、一般式(A-I)のうちLが水酸基であるカルボン酸無水物〔式(A-I')〕は、無水酢酸又は無水酢酸を含む脱水溶媒中、加熱することなく処理し、これを溶解させない有機溶媒で処理して不純物を抽出除去する等の方法で精製できる。

本発明はまた、次の一般式(B-I)



〔式中、 Ar' 及び Ar^* は芳香環上に置換基があってもよい芳香族基を示し、

Ar^* は芳香環上に少なくとも1個のアミノ基をもつほか置換基があってもよい芳香族基を示し、

Dは、 $-(CR'R'')_n-X'-$ 、又は $-(CR'R''CR''R''-X')_n-$ を示し(ただし、 R' 及び R'' は水素、又は置換基をもっていてよいアルキル基、 X' はO又はS、 n は2~20の整数を示す)、

X^* はN又は CR^* (ただし、 R^* は水素、又は置換基をもっていてよいアルキル基を示す。)で、2つの X^* は同じでも異なっていてよい。〕で表されるアミン化合物にも関する。

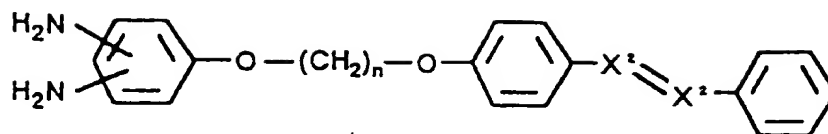
一般式(B-I)において、 Ar' 及び Ar^* を構成する芳香環並びに芳香環上の置換基は、先に一般式(A-I)

の Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 について挙げた芳香環並びに置換基と同様である。

式 (B-I) の Ar^4 は、芳香環上に少なくとも 1 個のアミノ基をもつほか置換基をもっているもよい芳香族基で、 Ar^4 を構成する芳香環並びに芳香環上の置換基は、先に一般式 (A-I) の Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 について挙げた芳香環並びに置換基と同様である。

式 (B-I) 中の R^1 と R^2 、及び X^2 が CR^3 である場合の R^3 は、水素又は置換基をもっているもよいアルキル基で、アルキル基の例としては、前記と同じアルキル基、すなわち、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル等の飽和炭化水素基、シクロペンチル、シクロヘキシル等の飽和環状炭化水素基、ビニル、アリル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、ベンジル、トリフェニルメチル等の不飽和炭化水素基、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、ヘプタフルオロプロピル等のパーフルオロアルキル等、あるいはそれらの異性基が挙げられる。

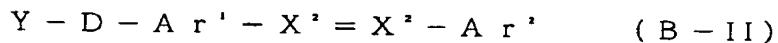
一般式 (B-I) で表されるアミン化合物のうち、 Ar^1 が芳香環上に置換基をもっているもよいフェニルジイル基、 Ar^2 が芳香環上に置換基をもっているもよいフェニル基、 Ar^3 が芳香環上に 2 個のアミノ基をもつほか置換基をもっているもよいフェニル基で、 D が $-(CH_2)_n-O-$ であるアミン化合物は、次の式 (B-I a)



(B-I a)

〔式中、X¹はN又はCR³（ただし、R³は水素、又は置換基をもっているもよいアルキル基を示す。）で、2つのX¹は同じでも異なっているもよく、nは2～20の整数を示し、ベンゼン環上の水素は置換基で置換されていてもよい。〕で表されるアゾ基含有ジアミン化合物である。

一般式（B-I）のアミン化合物は、次の式（B-II）

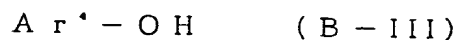


〔式中、

Ar¹、Ar²、D及びX²は式（B-I）中における意味と同じであり、

Yは脱離基を示す。〕で表される化合物と、

次の式（B-III）



〔式中、Ar¹は式（B-I）中における意味と同じ。〕

で表される化合物又はその塩とを、反応させて製造される。

式（B-II）中のY（脱離基）としては、メタンスルホン基、トリフルオロメタンスルホン基、ベンゼンスルホン基、パラプロモベンゼンスルホン基、

ニルオキシ基、パラトルエンスルホニルオキシ基等のスルホニルオキシ基、又はフルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基等のハロゲン基等を用いることができる。

式 (B-III) の化合物又はその塩と式 (B-II) の化合物との反応は、有機溶媒中で行われる。また、式 (B-II) の化合物は、式 (B-III) の化合物又はその塩と当量又は当量以上を用いることが好ましく、反応雰囲気は分解反応による収率低下を防止するため、無（もしくは低）酸素で無水の条件が好ましい。

上記反応において、式 (B-III) の化合物を用いる場合は、まず式 (B-III) の化合物を有機溶媒中、金属塩形成試薬で処理してフェノール性水酸基の金属塩とし、この金属塩と式 (B-II) の化合物とを反応させる。

有機溶媒としては、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタン等のアルカン系溶媒、ジメチルスルホキシド等があり、好ましくはアミド系溶媒で、これらの有機溶媒は無水のものであることが好ましい。

金属塩形成試薬としては、水素化リチウム、水素化カリウム、水素化ナトリウム、水素化カルシウム等の水素化金属、メチルリチウム、ブチルリチウム、sec-ブチルリ

チウム、 α -ブチルリチウム等のアルキル金属、ソディウムアミド、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムビストリメチルシリルアミド等の金属アミド等、カリウム、ナトリウム、リチウム等の金属等がある。金属塩形成試薬は、式(B-III)の化合物と当量以上を使用し、好ましくは式(B-III)の化合物と当量+1モル以上を使用する。反応温度は特に限定しないが、0℃から溶媒の沸点までが好ましい。

上記反応において、式(B-III)の化合物の塩を用いる場合で、塩がフッ酸塩、塩酸塩、臭酸塩、ヨード酸塩、硝酸塩、硫酸塩、硼酸塩、ケイ酸塩、シュウ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩等の酸塩である場合には、その塩を有機溶媒中、金属塩形成試薬で処理して、フェノール性水酸基の金属塩とし、この金属塩と式(B-II)の化合物とを有機溶媒中で反応させる。

有機溶媒は前記で挙げたものと同様の有機溶媒が使用できる。また、金属塩形成試薬についても、前記で挙げたものと同様の試薬が使用できる。

金属塩形成試薬の量は、塩を形成する酸の当量以上、好ましくは塩を形成する酸の当量+1モル以上を使用する。反応温度は特に限定しないが、0℃から溶媒の沸点までが好ましい。

上記反応において、式(B-III)の化合物の塩を用いる場合で、塩がリチウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、

カルシウム塩等のフェノール性水酸基の金属塩である場合は、直接これらの金属塩を式 (B-II) の化合物と有機溶媒中で反応させる。有機溶媒としては、前記で挙げたものと同様の有機溶媒が使用できる。反応温度は特に限定しないが、0℃から溶媒の沸点までが好ましい。

反応生成物は、クロマトグラフィー法、再結晶法、昇華法等の慣用される種々の精製法の一つ又は複数を適宜組み合わせ用い、精製できる。この際、精製操作は、遮光下、不活性気体雰囲気下で短時間に行うことが望ましい。

このようにして得られたカルボン酸無水物又はアミン化合物は、ポリマー、特にポリイミド、ポリアミドイミド等のポリイミド樹脂の製造原料（モノマー）にすることができ、これらを使用すれば本発明のカルボン酸無水物及び／又はアミン化合物を含んでなるポリイミド樹脂が得られる。

すなわち、本発明は、式 (A-I) で表されるアゾ基含有カルボン酸無水物、及び／又は式 (B-I) で表されるアミン化合物の少なくとも一の化合物を含んでなるポリイミド樹脂である。

このようなポリイミド樹脂は、

(a) 式 (A-I) のアゾ基含有カルボン酸無水物を含む酸無水物成分と、式 (B-I) のアミン化合物以外のアミン成分とを反応させ；

(b) 式 (B-I) のアミン化合物を含むアミン成分と、式 (A-I) のアゾ基含有カルボン酸無水物以外の酸無水物成

分とを反応させ；又は

(c) 式(A-I)のアゾ基含有カルボン酸無水物を含む酸無水物成分と、式(B-I)のアミン化合物を含むアミン成分とを反応させて、得ることができる。

本発明のカルボン酸無水物又はアミン化合物がポリイミド樹脂に含まれる形態としては、通常は、後述するようにポリイミド鎖の主鎖、側鎖又は末端に本発明のカルボン酸無水物由来の有機基又は本発明のアミン化合物由来の有機基がポリマー鎖の一部として取り込まれる形態である。しかし、このような形態ばかりではなく、本発明のカルボン酸無水物又はアミン化合物の一部がモノマーのままで、あるいはオリゴマーの形で、ポリイミド樹脂のなかに取り込まれる形も存在しうる。「含んでなるポリイミド樹脂」とは、上記のいずれの形態をも包含する意味で用いる。

なお、「ポリイミド樹脂」とは、ポリマーの主鎖内にポリイミド基を有するポリマーのことで、ポリイミド、ポリアミドイミド等を包含する意味で用いる。また、これらポリマーには全くイミド化されていないポリアミド酸（又はポリアミド酸エステル、ポリイソイミド等のポリイミド前駆体）からイミド化が完全に進行したポリイミドまで、種々のイミド化度合のポリマーが存在するが、これらをも包含する意味に用いる。

本発明のポリイミド樹脂の製造原料として用いられる、本発明のアゾ基含有カルボン酸無水物以外の酸無水物とし

ては、テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸ジエステル二ハロゲン化物、無水トリメリット酸一ハロゲン化物又はトリメリット酸誘導体、酸三無水物等がある。

また、本発明のポリイミド樹脂の製造原料として用いられる、本発明のアミン化合物以外のアミンとしては、ジアミン、トリアミン、テトラアミン、又はそれらのイソシアネート誘導体等がある。

テトラカルボン酸二無水物とジアミン（又はジイソシアネート）を反応させると、ポリアミド酸又はイミド化が部分的に進行したポリイミド前駆体が生じ、これからポリイミドが得られる。

上記テトラカルボン酸二無水物を用いる代わりにテトラカルボン酸ジエステル二ハロゲン化物を用いると、ポリアミド酸エステル又はイミド化が部分的に進行したポリイミド前駆体が生成し、これからポリイミドが得られる。

無水トリメリット酸一ハロゲン化物（又はトリメリット酸誘導体）とジアミン（又はジイソシアネート）を反応させると、ポリアミド酸又はイミド化が部分的に進行したポリアミドイミド前駆体が生成し、これからポリアミドイミドが得られる。

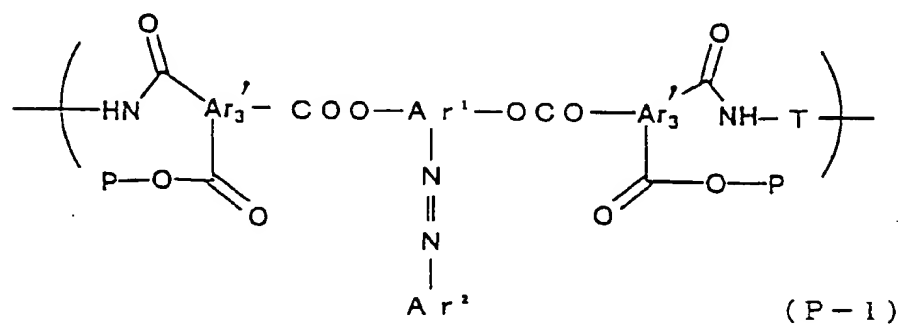
更にまた、本発明の式（B-I）のアミン化合物とジカルボン酸ジハライドを反応させれば、ポリアミドを得ることも可能である。

前記ポリイミド樹脂を製造する際に、テトラカルボン酸

二無水物、テトラカルボン酸ジエステル二ハロゲン化物、無水トリメリット酸一ハロゲン化物（又はトリメリット酸誘導体）、酸三無水物のほかにジカルボン酸ジハライド等を加えることもでき、これらは2以上を組み合わせてもよい。

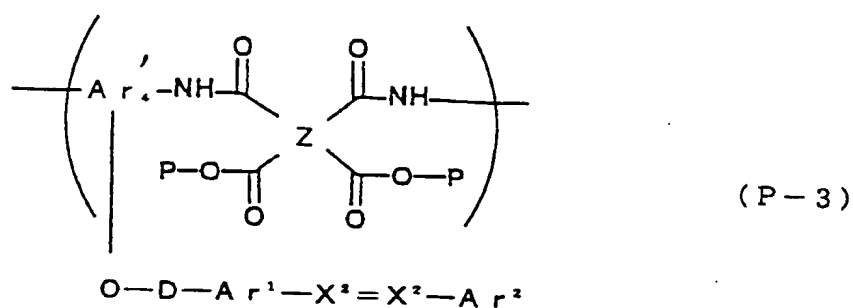
ジアミン、トリアミン、テトラアミン、又はそのイソシアネート誘導体も2以上を組み合わせて、ポリイミド樹脂を製造することもできる。

本発明の一般式（A-III）のアゾ基含有カルボン酸無水物（又はそのジエステル二ハロゲン化物）とジアミンを反応させて得られるポリアミド酸（又はそのエステル）は次の式（P-1）

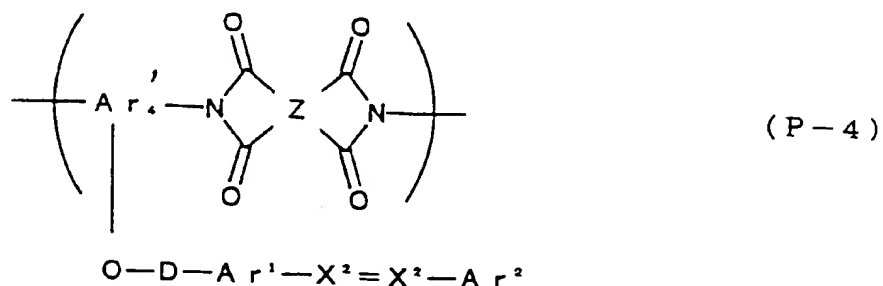


〔式中、 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar_3 は、芳香環上に置換基があってもよい芳香族基を示し、 T はジアミン化合物由来の二価の有機基を示し、 P は水素又は一価の有機基を示す。〕

本発明の一般式（B-I）のアミン化合物と、テトラカルボン酸二無水物（又はそのジエステル二ハロゲン化物）とを反応させて得られるポリアミド酸（又はそのエステル）は、次の式（P-3）

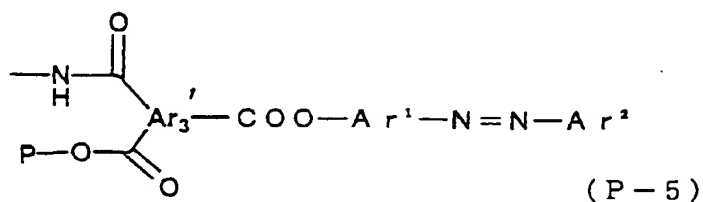


〔式中、 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar' は、芳香環上に置換基があってもよい芳香族基を示し、 Z はテトラカルボン酸二無水物由来の四価の有機基を示し、 P は水素又は一価の有機基を示し、 X^2 及び D は式（B-I）における意味と同じ。〕で表される構成単位を含み、これが閉環（イミド化）されたポリイミドは、次の式（P-4）



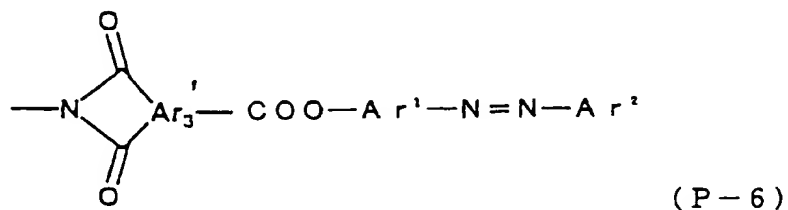
〔式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar_3 、 Z 、 X^2 及び D は、式（ $P-3$ ）中における意味と同じ。〕で表される構成単位を含んでいる。

テトラカルボン酸二無水物の一部に代わって、一般式（ $A-1$ ）で表されるアゾ基含有カルボン酸無水物のうちカルボン酸無水物基を1個しかもたない化合物を用いて、アミン化合物と反応させて得られるポリアミド酸（又はそのエステル）は、次の式（ $P-5$ ）



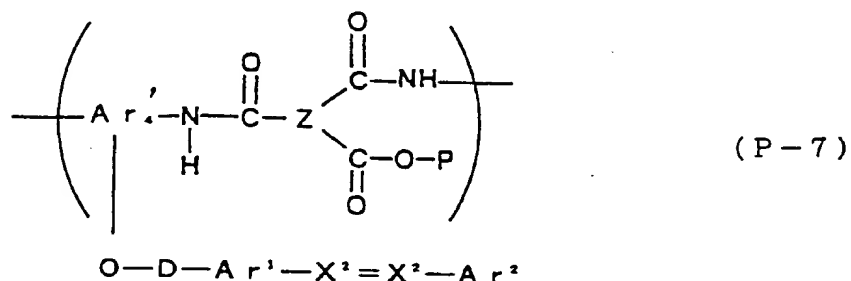
〔式中、 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar_3 は、 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar_3 は、芳香環上に置換基があってもよい芳香族基を示す。 P は水素又は一価の有機基を示す。〕

で表される基を、ポリマー鎖末端又はポリマー鎖側鎖に含んでいる。これが閉環（イミド化）されると、分子鎖末端又は分子側鎖に次の式（ $P-6$ ）

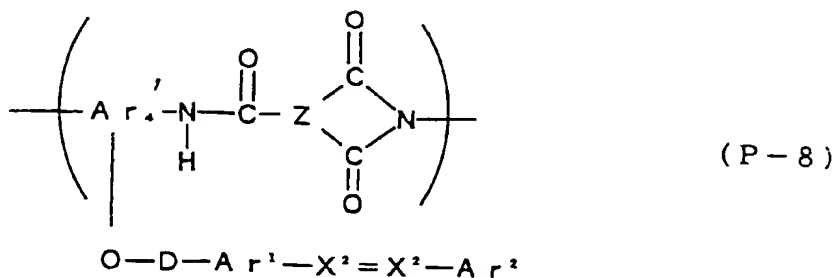


〔式中、 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 は、式（P-3）における意味と同じ。〕で表される基を含むポリイミドとなる。

本発明の一般式（B-I）のアミン化合物と、無水トリメリット酸－ハロゲン化物（又はトリメリット酸誘導体）とを反応させて得られるポリアミド酸（又はそのエステル）は、次の式（P-7）



〔式中、 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 は、芳香環上に置換基があってもよい芳香族基を示し、Zは無水トリメリット酸又はその誘導体由来の三価の有機基を示し、Pは水素又は一価の有機基を示し、 X^2 及びDは式（B-I）における意味と同じ。〕で表される構成単位を含み、これが閉環（イミド化）されたポリアミドイミドは、次の式（P-8）



〔式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Z 、 X^* 及び D は式（P-7）における意味と同じ。〕で表される構成単位を含んでいる。

用いることができるテトラカルボン酸二無水物としては、
ピロメリット酸二無水物、

3, 3', 4, 4' - ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、

2, 2', 3, 3' - ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、

2, 2 - ビス(3, 4, - ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、

2, 2 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、

1, 1 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、

1, 1 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、

ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、

ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、

ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、

3, 4, 9, 10 - ペリレンテトラカルボン酸二無水物、

ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、

ベンゼン-1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸二無水物、

3, 4, 3', 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二

無水物、

2, 3, 2', 3-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、

2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、

1, 2, 5, 6, -ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、

2, 3, 6, 7, -ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、

1, 2, 4, 5-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、

1, 4, 5, 8-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、

2, 6-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、

2, 7-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8, テトラカルボン酸二無水物、

2, 3, 6, 7-テトラクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、

フェナンスレン-1, 8, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、

ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、

チオフェン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、

2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、

3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、

2, 3, 2', 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水

物、

ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン二無水物、

ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メチルフェニルシラン二無水物、

ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン二無水物、

1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシリル)ベンゼン二無水物、

1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシクロヘキサン二無水物、

p-フェニルビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)エチレングリコールビス(トリメリット酸無水物)、

プロパンジオールビス(トリメリット酸無水物)、

ブタンジオールビス(トリメリット酸無水物)、

ペンタンジオールビス(トリメリット酸無水物)、

ヘキサンジオールビス(トリメリット酸無水物)、

オクタンジオールビス(トリメリット酸無水物)、

デカンジオールビス(トリメリット酸無水物)、

エチレンテトラカルボン酸二無水物、

1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、

デカヒドロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、

4, 8-ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒド

- ロナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、
- 3, 3', 4, 4'-ビスクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、
- シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、
- ピロリジン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、
- 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、
- ビス(エキソ-ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物)スルホン
- ビスクロ-(2, 2, 2)-オクト(7)-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、
- 2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、
- 2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン二無水物、
- 4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、
- 1, 4-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸無水物)、
- 1, 3-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸無水物)、
- 5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、

テトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、

などがあり、2種類以上を混合して用いてもよい。

用いることができるテトラカルボン酸ジエステル二ハロゲン化物としては、上記テトラカルボン酸二無水物に対応するジエステル二ハロゲン化物が挙げられ、これらはテトラカルボン酸二無水物とアルコール（又はフェノール）を反応させてテトラカルボン酸ジエステル（ハーフエステル）を得たのち、例えば、塩化チオニルと反応させて（この場合に、生成するものはテトラカルボン酸ジエステル二塩化物）、得ることができる。

用いることができる無水トリメリット酸-ハロゲン化物又はトリメリット酸誘導体としては、無水トリメリット酸モノクロライド、無水トリメリット酸モノフルオライド等の無水トリメリット酸モノハライド、4-メトキシカルボニルフタル酸無水物、4-エトキシカルボニルフタル酸無水物等の無水トリメリット酸モノエステル、4-メトキシカルボニルフタル酸、4-エトキシカルボニルフタル酸、2, 5-ジカルボキシ安息香酸メチル、2, 5-ジカルボキシ安息香酸エチル、2, 4-ジカルボキシ安息香酸メチル、2, 4-ジカルボキシ安息香酸エチル等のトリメリット酸モノエステル、4-カルボキシフタル酸ジメチル、4-カルボキシフタル酸ジエチル等のトリメリット酸ジエステル、無水トリメリット酸等があり、2種類以上を混合し

て用いてもよい。

用いることができる酸三無水物としては、

グリセリントリス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）

、

トリメチロールエタン（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、

トリメチロールプロパン（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、

1, 2, 6-ヘキサトリオール（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、

2, 4-ジヒドロキシ-3-ヒドロキシメチルペンタン（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、

2, 6-ビス（ヒドロキシメチル）ブタン-3-オール（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、

3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオール（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、

1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、

1, 2, 3-トリヒドロキシベンゼン（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、

1, 2, 4-トリヒドロキシベンゼン（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、

2, 4, 5-トリヒドロキシベンゼン（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、

2, 3, 4-トリヒドロキシベンズアルデヒド (トリメリット酸モノエステル酸無水物)、

α , α' , α'' - (4-ヒドロキシフェニル) - 1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン (トリメリット酸モノエステル酸無水物)、

2, 6-ビス [(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル] - 4-メチルフェノール (トリメリット酸モノエステル酸無水物)、

2, 3, 4-トリヒドロキシアセトフェノン (トリメリット酸モノエステル酸無水物) 等があり、2種類以上を混合して用いてもよい。

用いることができるジカルボン酸ジハライドとしては、テレフタロイルクロライド、

4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロライド、

4, 4'-ビフェニルジスルホニルクロライド等があり、2種類以上を混合して用いてもよい。

用いることができるジアミン化合物としては、

4-アミノフェニル-3-アミノ安息香酸、

2, 2-ビス (4-アミノフェニル) プロパン、

2, 6-ジアミノピリジン、

ビス (4-アミノフェニル) ジエチルシラン、

ビス- (4-アミノフェニル) ジフェニルシラン、

ビス- (4-アミノフェニル) エチルホスフィンオキサイド、

ビス - (4 - アミノフェニル) - N - ブチルアミン、
ビス - (4 - アミノフェニル) - N - メチルアミン、
N - (2 - アミノフェニル) - 4 - アミノベンズアミド、
N - (3 - アミノフェニル) - 4 - アミノベンズアミド、
N - (4 - アミノフェニル) - 4 - アミノベンズアミド、
3, 3' - ジアミノジフェニルメタン、
3, 3' - ジアミノジフェニルエーテル、
3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、
3, 3' - ジアミノジフェニルプロパン、
3, 3' - ジアミノジフェニルスルフィド、
N - メチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、
p - フェニレンジアミン、
m - フェニレンジアミン、
4, 4' - ジアミノジフェニルプロパン、
4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、
3, 3' - ジアミノベンゾフェノン、
4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、
4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、
4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、
3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、
1, 5 - ジアミノナフタレン、
2, 4 - ビス (β - アミノ - ε - ブチル) トルエン、
ビス (p - β - アミノ - ε - ブチル - フェニル) エーテル、
ビス (p - β - メチル - γ - アミノ - ペンチル) ベンゼン、

ビス-p-(1,1-ジメチル-5-アミノペンチル)ペンゼン、

ヘキサメチレンジアミン、

ヘプタメチレンジアミン、

オクタメチレンジアミン、

ノナメチレンジアミン、

デカメチレンジアミン、

テトラメチレンジアミン、

プロピレンジアミン、

3-メチルヘプタメチレンジアミン、

4,4'-ジメチルヘプタメチレンジアミン、

2,11-ジアミノドデカン、

1,2-ビス(3-アミノプロポキシ)エタン、

2,2-ジメチルプロピレンジアミン、

3-メトキシ-ヘキサメチレンジアミン、

2,5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、

2,5-ジメチルヘプタメチレンジアミン、

5-メチルノナメチレンジアミン、

2,17-ジアミノアイコサデカン、

1,4-ジアミノシクロヘキサン、

1,10-ジアミノ-1,10-ジメチルデカン、

1,12-ジアミノオクタデカン、

2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、

- 2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)
ヘキサフルオロプロパン、
- 3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメ
タン、
- 3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメ
タン、
- 3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメ
タン、
- 3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメ
タン、
- 3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメ
タン、
- 3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメ
タン、
- 3, 3'-ジブロモ-4, 4'-ジアミノジフェニルメ
タン、
- 3, 3'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミ
ノジフェニルメタン、
- 3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエー
テル、
- 3, 3'-ジイソプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニ
ルエーテル、
- 3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエ
ーテル、

43

3, 3' - ジエトキシ - 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、

3, 3' - ジフルオロ - 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、

3, 3' - ジクロロ - 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、

3, 3' - ジブロモ - 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、

3, 3' - ジ(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、

3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、

3, 3' - ジメトキシ - 4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、

3, 3' - ジエトキシ - 4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、

3, 3' - ジフルオロ - 4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、

3, 3' - ジクロロ - 4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、

3, 3' - ジブロモ - 4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、

3, 3' - ジ(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、

3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルプロパン、

3, 3' - ジメトキシ - 4, 4' - ジアミノジフェニルプロパン、

3, 3' - ジエトキシ - 4, 4' - ジアミノジフェニルプロパン、

3, 3' - ジフルオロ - 4, 4' - ジアミノジフェニルプロパン、

3, 3' - ジクロロ - 4, 4' - ジアミノジフェニルプロパン、

3, 3' - ジブロモ - 4, 4' - ジアミノジフェニルプロパン、

3, 3' - ジ(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノジフェニルプロパン、

3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、

3, 3' - ジメトキシ - 4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、

3, 3' - ジエトキシ - 4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、

3, 3' - ジフルオロ - 4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、

3, 3' - ジクロロ - 4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、

45

3, 3' - ジブロモ - 4, 4' - ジアミノジフェニルスル
フィド、

3, 3' - ジ (トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミ
ノジフェニルスルフィド、

3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルヘキ
サフルオロプロパン、

3, 3' - ジメトキシ - 4, 4' - ジアミノジフェニルヘキ
サフルオロプロパン、

3, 3' - ジエトキシ - 4, 4' - ジアミノジフェニルヘキ
サフルオロプロパン、

3, 3' - ジフルオロ - 4, 4' - ジアミノジフェニルヘキ
サフルオロプロパン、

3, 3' - ジクロロ - 4, 4' - ジアミノジフェニルヘキ
サフルオロプロパン、

3, 3' - ジブロモ - 4, 4' - ジアミノジフェニルヘキ
サフルオロプロパン、

3, 3' - ジ (トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミ
ノジフェニルヘキサフルオロプロパン、

3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、

3, 3' - ジメトキシ - 4, 4' - ジアミノベンゾフェノ
ン、

3, 3' - ジエトキシ - 4, 4' - ジアミノベンゾフェノ
ン、

3, 3' - ジフルオロ - 4, 4' - ジアミノベンゾフェノ

ン、

3, 3' - ジクロロ - 4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、

3, 3' - ジブロモ - 4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、

3, 3' - ジ (トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、

3, 3' - ジメチルベンジジン、

3, 3', 5, 5' - テトラメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、

3, 3', 5, 5' - テトライソプロピル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、

3, 3', 5, 5' - テトラメトキシ - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、

3, 3', 5, 5' - テトラエトキシ - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、

3, 3', 5, 5' - テトラフルオロ - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、

3, 3', 5, 5' - テトラクロロ - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、

3, 3', 5, 5' - テトラブロモ - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、

3, 3', 5, 5' - テトラ (トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、

3, 3', 5, 5' - テトラメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、

47

3, 3', 5, 5' -テトラエチル-4, 4' -ジアミノ
ジフェニルエーテル、

3, 3', 5, 5' -テトラメトキシ-4, 4' -ジアミノ
ジフェニルエーテル、

3, 3', 5, 5' -テトラエトキシ-4, 4' -ジアミノ
ジフェニルエーテル、

3, 3', 5, 5' -テトフルオロ-4, 4' -ジアミノ
ジフェニルエーテル、

3, 3', 5, 5' -テトラクロロ-4, 4' -ジアミノ
ジフェニルエーテル、

3, 3', 5, 5' -テトラブロモ-4, 4' -ジアミノ
ジフェニルエーテル、

3, 3', 5, 5' -テトラ(トリフルオロメチル)-4,
4' -ジアミノジフェニルエーテル、

3, 3', 5, 5' -テトラメチル-4, 4' -ジアミノ
ジフェニルスルホン、

3, 3', 5, 5' -テトラメトキシ-4, 4' -ジアミノ
ジフェニルスルホン、

3, 3', 5, 5' -テトラエトキシ-4, 4' -ジアミノ
ジフェニルスルホン、

3, 3', 5, 5' -テトラフルオロ-4, 4' -ジアミノ
ジフェニルスルホン、

3, 3', 5, 5' -テトラクロロ-4, 4' -ジアミノジ
フェニルスルホン、

3, 3', 5, 5' -テトラブロモ-4, 4' -ジアミノ
ジフェニルスルホン、

3, 3', 5, 5' -テトラ(トリフルオロメチル)-4,
4' -ジアミノジフェニルスルホン、

3, 3', 5, 5' -テトラメチル-4, 4' -ジアミノ
ジフェニルプロパン、

3, 3', 5, 5' -テトラメトキシ-4, 4' -ジアミノ
ジフェニルプロパン、

3, 3', 5, 5' -テトラエトキシ-4, 4' -ジアミノ
ジフェニルプロパン、

3, 3', 5, 5' -テトラフルオロ-4, 4' -ジアミノ
ジフェニルプロパン、

3, 3', 5, 5' -テトラクロロ-4, 4' -ジアミノ
ジフェニルプロパン、

3, 3', 5, 5' -テトラブロモ-4, 4' -ジアミノ
ジフェニルプロパン、

3, 3', 5, 5' -テトラ(トリフルオロメチル)-4,
4' -ジアミノジフェニルプロパン、

3, 3', 5, 5' -テトラメチル-4, 4' -ジアミノジ
フェニルスルフィド、

3, 3', 5, 5' -テトラメトキシ-4, 4' -ジアミ
ノジフェニルスルフィド、

3, 3', 5, 5' -テトラエトキシ-4, 4' -ジアミ
ノジフェニルスルフィド、

49

3, 3', 5, 5' -テトラフルオロ-4, 4' -ジアミノジフェニルスルフィド、

3, 3', 5, 5' -テトラクロロ-4, 4' -ジアミノジフェニルスルフィド、

3, 3', 5, 5' -テトラブロモ-4, 4' -ジアミノジフェニルスルフィド、

3, 3', 5, 5' -テトラ(トリフルオロメチル)-4, 4' -ジアミノジフェニルスルフィド、

- 3, 3', 5, 5' - テトラメチル - 4, 4' - ジアミノ
ジフエニルヘキサフルオロプロパン、
- 3, 3', 5, 5' - テトラメトキシ - 4, 4' - ジアミ
ノジフエニルヘキサフルオロプロパン、
- 3, 3', 5, 5' - テトラエトキシ - 4, 4' - ジアミ
ノジフエニルヘキサフルオロプロパン、
- 3, 3', 5, 5' - テトラフロオロ - 4, 4' - ジアミ
ノジフエニルヘキサフルオロプロパン、
- 3, 3', 5, 5' - テトラクロロ - 4, 4' - ジアミノ
ジフエニルヘキサフルオロプロパン、
- 3, 3', 5, 5' - テトラブromo - 4, 4' - ジアミノ
ジフエニルヘキサフルオロプロパン、
- 3, 3', 5, 5' - テトラ (トリフルオロメチル) - 4,
4' - ジアミノジフエニルヘキサフルオロプロパン、
- 3, 3', 5, 5' - テトラメチル - 4, 4' - ジアミノ
ベンゾフェノン、
- 3, 3', 5, 5' - テトラメトキシ - 4, 4' - ジアミ
ノベンゾフェノン、
- 3, 3', 5, 5' - テトラエトキシ - 4, 4' - ジアミ
ノベンゾフェノン、
- 3, 3', 5, 5' - テトラフロオロ - 4, 4' - ジアミ
ノベンゾフェノン、
- 3, 3', 5, 5' - テトラクロロ - 4, 4' - ジアミノ
ベンゾフェノン、

- 3, 3', 5, 5' - テトラブロモ - 4, 4' - ジアミノ
ベンゾフェノン、
- 3, 3', 5, 5' - テトラ (トリフルオロメチル) - 4,
4' - ジアミノベンゾフェノン、
- 3, 3', 5, 5' - テトライソプロピル - 4; 4' - ジ
アミノジフェニルメタン、
- 3, 3' - ジイソプロピル - 5, 5' - ジメチル - 4,
4' - ジアミノジフェニルメタン、
- 3, 3' - ジイソプロピル - 5, 5' - ジエチル - 4,
4' - ジアミノジフェニルメタン、
- 3, 3' - ジイソプロピル - 5, 5' - ジメチル - 4,
4' - ジアミノジフェニルエーテル、
- 3, 3' - ジイソプロピル - 5, 5' - ジエチル - 4,
4' - ジアミノジフェニルエーテル、
- 3, 3' - ジイソプロピル - 5, 5' - ジメチル - 4,
4' - ジアミノジフェニルプロパン、
- 3, 3' - ジイソプロピル - 5, 5' - ジエチル - 4,
4' - ジアミノジフェニルプロパン、
- 3, 3' - ジイソプロピル - 5, 5' - ジメチル - 4,
4' - ジアミノジフェニルスルホン、
- 3, 3' - ジイソプロピル - 5, 5' - ジエチル - 4,
4' - ジアミノジフェニルスルホン、
- 1, 3 - ジアミノ - 5 - (パーフルオロノネニルオキシ)
ベンゼン、

- 1, 3-ジアミノ-4-メチル-5-(パーフルオロノネニルオキシ)ベンゼン、
- 1, 3-ジアミノ-4-メトキシ-5-(パーフルオロノネニルオキシ)ベンゼン、
- 1, 3-ジアミノ-2, 4, 6-トリフルオロ-5-(パーフルオロノネニルオキシ)ベンゼン、
- 1, 3-ジアミノ-4-クロロ-5-(パーフルオロノネニルオキシ)ベンゼン、
- 1, 3-ジアミノ-4-ブロモ-5-(パーフルオロノネニルオキシ)ベンゼン、
- 1, 2-ジアミノ-4-(パーフルオロノネニルオキシ)ベンゼン、
- 1, 2-ジアミノ-4-メチル-5-(パーフルオロノネニルオキシ)ベンゼン、
- 1, 2-ジアミノ-4-メトキシ-5-(パーフルオロノネニルオキシ)ベンゼン、
- 1, 2-ジアミノ-3, 4, 6-トリフルオロ-5-(パーフルオロノネニルオキシ)ベンゼン、
- 1, 2-ジアミノ-4-クロロ-5-(パーフルオロノネニルオキシ)ベンゼン、
- 1, 2-ジアミノ-4-ブロモ-5-(パーフルオロノネニルオキシ)ベンゼン、
- 1, 4-ジアミノ-3-(パーフルオロノネニルオキシ)ベンゼン、

1, 4-ジアミノ-2-メチル-5-(パーフルオロネニルオキシ)ベンゼン、

1, 4-ジアミノ-2-メトキシ-5-(パーフルオロネニルオキシ)ベンゼン、

1, 4-ジアミノ-2, 3, 6-トリフルオロ-5-(パーフルオロネニルオキシ)ベンゼン、

1, 4-ジアミノ-2-クロロ-5-(パーフルオロネニルオキシ)ベンゼン、

1, 4-ジアミノ-2-ブロモ-5-(パーフルオロネニルオキシ)ベンゼン、

1, 3-ジアミノ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、

1, 3-ジアミノ-4-メチル-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、

1, 3-ジアミノ-4-メトキシ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、

1, 3-ジアミノ-2, 4, 6-トリフルオロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、

1, 3-ジアミノ-4-クロロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、

1, 3-ジアミノ-4-ブロモ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、

1, 2-ジアミノ-4-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、

1, 2-ジアミノ-4-メチル-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、

1, 2-ジアミノ-4-メトキシ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、

1, 2-ジアミノ-3, 4, 6-トリフルオロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、

1, 2-ジアミノ-4-クロロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、

1, 2-ジアミノ-4-ブロモ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、

1, 4-ジアミノ-3-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、

1, 4-ジアミノ-2-メチル-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、

1, 4-ジアミノ-2-メトキシ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、

1, 4-ジアミノ-2, 3, 6-トリフルオロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、

1, 4-ジアミノ-2-クロロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、

1, 4-ジアミノ-2-ブロモ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン

などがあり、2種類以上を混合して用いてもよい。

ジアミンの一部として、シリコンジアミンを使用しても

よい。シリコンジアミンとしては、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 1-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 1-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(4-アミノブチル)-1, 1, 1-テトラメチルジシロキサン等がある。

ジアミンは対応するジイソシアネートであっても良い。

用いることができるトリアミンとしては、

1, 3, 5-トリス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、
トリス(2-アミノエチル)アミン、
トリス(3-アミノプロピル)アミン、

3, 3', 5-トリアミノベンゾフェノン等があり、

用いることができるテトラアミンとしては、

5, 10, 15, 20-テトラキス(4-アミノフェニル)
21H, 23H-ポルフィン、
3, 3', 4, 4'-テトラアミノビフェニル等がある。

次に、ポリイミド樹脂の製造について説明する。説明の便宜上次のように記号を付ける。

a 1 : 本発明のカルボン酸無水物以外の酸無水物

a 2 : 本発明のカルボン酸無水物〔式(A-I)のカルボン酸無水物〕

b 1 : 本発明のアミン化合物以外のアミン化合物

b 2 : 本発明のアミン化合物〔式(B-I)のアミン化合物〕。

ポリイミドを製造する際、原料となる本発明のカルボン

酸無水物 (a 2) 及び本発明のカルボン酸無水物以外の酸無水物 (a 1)、並びに本発明のアミン化合物 (b 2) 及び本発明のアミン化合物以外のアミン化合物 (b 1) は、反応容器中に同時に加えて混合・反応させることも、あるいは、はじめに酸無水物 (a 1) とアミン化合物 (b 1) とを加え、混合・反応させた後に酸無水物 (a 2) 又はアミン化合物 (b 2) を加え、混合・反応させることもできる。本発明のカルボン酸無水物 (a 2) として、カルボン酸無水物基を 1 個しか含まないものである場合には、同時に加えるよりも、はじめにテトラカルボン酸二無水物 (a 1) とジアミン (b 1) とを加え、混合・反応させた後にこのカルボン酸無水物を加えたほうが、ポリイミド樹脂の分子量を高くすることができる。同様に、本発明のアミン化合物 (b 2) として、アミノ基を 1 個しか含まないものである場合には、同時に加えるよりも、はじめにテトラカルボン酸二無水物 (a 1) とアミン化合物 (b 1) とを加え、混合・反応させた後にこのアミン化合物 (b 2) を加えたほうが、ポリイミド樹脂の分子量を高くすることができる。

モノマーの使用量は、アミン成分 (b 1 + b 2) のアミン基に対して酸無水物成分 (a 1 + a 2) の酸無水物を 0.7 ~ 1.3 当量、好ましくは 0.8 ~ 1.2 当量、更に好ましくは 0.9 ~ 1.1 当量とする。(a 1 + a 2) の量が 0.7 当量未満、あるいは 1.3 当量を超えると、得ら

れるポリイミドの分子量が低くなる。

アゾ基含有カルボン酸無水物 (a 2) の量は、アゾ基含有カルボン酸無水物がカルボン酸無水物基を 2 個含むカルボン酸無水物である場合には、酸無水物成分 (a 1 + a 2) の 0 ~ 100 モル%とすることができる。液晶配向膜として利用する場合は、好ましくは 5 ~ 100 モル%である。

アゾ基含有カルボン酸無水物がカルボン酸無水物基を 1 個しか含まないものである場合には、酸無水物成分 (a 1 + a 2) の 0 ~ 50 モル%、好ましくは 1 ~ 40 モル%である。50 モル%を超えると、得られるポリイミドの分子量が低くなり、均一な性状のポリイミドが得られにくい。

アミン化合物 (b 2) の量は、アミノ基を 2 個含む場合は、アミン成分 (b 1 + b 2) の 0 ~ 100 モル%とすることができる。液晶配向膜として利用する場合は、好ましくは 5 ~ 100 モル%である。アミノ基を 1 個しか含まないものである場合には、アミン成分 (b 1 + b 2) の 0 ~ 50 モル%、好ましくは 1 ~ 40 モル%である。50 モル%を超えると、得られるポリイミドの分子量が低くなり、均一な性状のポリイミドが得られにくい。

アゾ基含有カルボン酸無水物 (a 2) がカルボン酸無水物基を 1 個しか含まないものである場合や、アミン化合物 (b 2) がアミノ基を 1 個しか含まないものである場合には、カルボン酸無水物基を 2 以上含む酸無水物やアミノ基を 2 以上含むアミン化合物と適宜組み合わせて用いること

で、分子量を比較的高くすることができる。

ジアミンの一部として、シリコンジアミンを用いる場合は、アミン ($b_1 + b_2$) の総量 (100モル%) に対して、0.1～10モル%を使用するのが好ましい。

条件を選定することにより、イミド化の度を適宜調整することができる。例えば、100℃以上特に120℃以上で、必要に応じ、トリブチルアミン、トリエチルアミン、亜リン酸トリフェニル等の触媒（触媒の量は、反応成分の総量に対して0～15重量%、好ましくは0.01～15重量%）の存在下に反応させることにより、完全に又はほとんど完全にイミド化したポリイミドを製造することができる。80℃以下、特に50℃以下で反応させると、ポリイミドの前駆体であって全く又はほとんどイミド化されていない、ポリアミド酸を製造することができる。更にイミド化が部分的に進行したポリイミド前駆体を製造することもできる。

また、上記ポリアミド酸又は、イミド化が部分的に進行したポリイミドの前駆体を更に100℃以上、特に120℃以上に加熱してイミド化させる方法又は無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸等の酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド等の閉環剤、さらに必要に応じてピリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、アミノピリジン、イミダゾール等の閉環触媒の存在下に、化学閉環（イミド化）させる（閉環剤及び閉環触媒は、

それぞれ酸無水物 1 モルに対して 1 ～ 8 モルの範囲内で使用するのが好ましい) 方法によって、イミド化がほとんど又は完全に完結したポリイミドを製造することができる。

閉環剤及び閉環触媒を適切に選択することによって、ポリイソイミドを製造することができる。得られたポリイソイミドあるいは部分的にイミド化されたポリイソイミドを加熱することにより、更にイミド化を進行させ、完全にイミド化されたポリイミドとすることができる。

これらの反応は、通常、有機溶剤の存在下で行われ、使用できる有機極性溶媒としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、フェノール、m-クレゾール、クロルベンゼンなどがあり、互いに相溶すれば 2 種類以上を混合して用いても良い。

電極を有する基板上に本発明で得られるポリイミド樹脂の皮膜を形成させ、ラビング等の公知の方法によって処理すると、液晶配向膜となることができる（ラビング法液晶配向膜）。

本発明で得られるポリイミド樹脂は、上記ラビング処理の代わりに、その皮膜に直線偏光を照射することによって、液晶配向能を有しかつその液晶配向能が安定に保持・固定された液晶配向膜となることができる（ラビングレス液晶配向膜）。

本発明で得られるポリイミド樹脂をラビングレス液晶配向膜として用いる場合には、必要に応じて熱硬化（イミド化）させることができる。ポリイミド樹脂の熱硬化工程は直線偏光の照射と同時であることができ、また、直線偏光の照射の後の長時間を経過しないうちに行うこともできる。

ポリイミド樹脂被膜に液晶配向能が保持・固定される理由は次のように考えられる。

光異性化が可能で二色性を有する二重結合を有する官能基をもつ「コマンダー分子」を含む樹脂の皮膜に直線偏光を照射すると、偏光の電界ベクトルと同一方向に光吸収容易軸（光吸収の遷移モーメントが最も大きい軸方向）が向いているコマンダー分子だけが光異性化を起こす。その結果、偏光の電界ベクトルと同一方向に光吸収容易軸が向いているコマンダー分子の数は、偏光の電子ベクトルと直角方向に光吸収容易軸が向いているコマンダー分子の数より少なくなる、すなわち、コマンダー分子を含む樹脂皮膜に面内異方性が生じる。

可逆的な光異性化反応を起こしうる場合や熱異性化反応等による逆異性化でコマンダー分子が元の異性体に戻る場合であっても、コマンダー分子の空間配置又は配向方向は必ずしも元には戻らないので、最終的にはコマンダー分子を含む樹脂に面内異方性が生じる。

この面内異方性が生じた樹脂表面に液晶分子が接すると、液晶分子は一方向に配向する。しかし、この樹脂皮膜をこ

のまま、電界駆動型液晶表示素子の液晶配向膜として利用した場合、熱的動揺等の構造緩和によって面内異方性が徐々に等方化し、液晶配向能が低下する。

面内異方性を長期に保つため、コマンダー分子がもつ官能基（すなわち、光異性化可能で二色性を示す官能基）は比較的堅い樹脂の構成単位として組み込まれる。

なお、ここで光異性化可能とは、光を吸収させることによって分子構造を変化させる光化学反応を起こしうることであり、二色性とは、光の吸収能が偏光の電界ベクトルの方向によって異なる性質を意味し、「コマンダー分子」とは、光異性化可能であって二色性を示す構成単位のことをいう。

本発明のポリイミド樹脂を用いた液晶配向膜は、液状材料を塗布、コーティングすることにより、またモールド法により作製することができる。

本発明のポリイミド樹脂を用いて液晶配向膜を形成させた基板と、これと同一であっても異なってもよい一对の基板とを対向配置して、その間に液晶を挟み込んで液晶挟持基板とすることができる。

一对の基板の少なくとも一方には、電極が形成される。電極はITO（Indium Tin Oxide）等の透明電極、金属電極を用いることができる。

一对の基板の少なくとも一方は透明基板が使用され、透明基板には、ガラス基板、プラスチック基板、フィルム状

基板等を用いることができる。

透明基板には、特定のスペクトルを透過する基板を用いることができる。必ずしも無色透明である必要はない、

透明基板等は、特定の偏光を透過する基板を用いることができる。

本発明のポリイミド樹脂を用いた液晶配向膜は、基板の少なくとも一方に形成させるようにすることができる。

本発明のポリイミド樹脂を用いた液晶配向膜は、ラビング法等の手法で液晶配向能を持たせることができる。また、直線偏光を照射することにより液晶配向能を持たせることができる。あるいは、液晶配向膜の一部の部分に直線偏光を照射することにより液晶配向能を持たせ、他の部分はラビング法等の手法で液晶配向能を持たせるようにしてもよい。

液晶挟持基板を用いて、公知の方法により、液晶挟持基板を有する液晶表示素子とすることができる。液晶表示素子の動作モードは、TN（ツイステッドネマチック）であっても、STN（スーパーツイステッドネマチック）であっても、IPS（In-Plane Switching）であってもよい。また、液晶表示素子に用いられる液晶は、ネマチック液晶であっても、強誘電性液晶（フェロエレクトリック・リキッドクリスタル；FLC）であっても、反強誘電性液晶（アンチフェロエレクトリック・リキッドクリスタル；AFLC）であってもよい。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例 1

還流冷却器を装着した 500 ml 三口フラスコに 2, 4-ジヒドロキシ〔(4-ニトロフェニル)アゾ〕ベンゼン 5.184 g (20 mmol) を量り取り、アルゴン雰囲気下で脱水テトラヒドロフラン 67 ml に溶解し、ピリジン 1.94 ml (24 mmol) を加えた。これに無水トリメリット酸モノクロライド 4.22 g (21 mmol) を脱水テトラヒドロフラン 41 ml に溶かした液を 3~6℃で 10 分間かけて滴下した。混合物を 3℃で 45 分間攪拌し、更に室温で 12 時間攪拌した。ピリジン 0.57 ml (7 mmol) と無水トリメリット酸モノクロライド 2.11 g (10 mmol) を脱水テトラヒドロフラン 20 ml に溶かした液を加え、60℃で 6 時間加熱攪拌した。反応生成物（沈殿）を吸引ろ過し、室温で 2 時間減圧乾燥し、橙色の固体 9.44 g を得た。上記固体を還流冷却器を装着した 300 ml 二口フラスコに移し、アルゴン雰囲気下で無水酢酸 95 ml を加え、室温で 3 時間攪拌した。不溶部を吸引ろ過で採取し（不溶部は無水酢酸 3 ml で 3 回洗浄）、これを還流冷却器を装着した 500 ml 二口フラスコに移し、脱水トルエン 340 ml を加えて 20 分間加熱還流した。室温まで冷却後、不溶部を吸引ろ過し、80℃

で80分間減圧乾燥して、4-[3,4-(ジカルボキシリックアンハイドライド)ベンゾイル]オキシ-2-ヒドロキシ[(4-ニトロフェニル)アゾ]ベンゼン〔式(A-Ia1)〕5g(58%)を得た。

赤外吸収スペクトル(KBr錠剤法) ν : 3416、1848、1780、1740、1698、1664、1608、1590、1560、1520、1510、1482、1460、1424、1388、1340、1266、1222、1182、1162、1106、1098、1054、996、964、912、892、856、820、752、712、700、684、654、642608、586、548、522 cm^{-1}

^1H -核磁気共鳴スペクトル(溶媒ジメチルスルホキシド-d₆) δ : 7.06(dd, 1H, $J_{2,5}=1.6\text{Hz}$, $J_{5,6}=8.8\text{Hz}$, H-6)、7.20(d, 1H, $J_{2,6}=1.6\text{Hz}$, H-2)、7.87(d, 1H, $J_{5,6}=8.8\text{Hz}$, H-5)、8.22(d, 2H, $J=8.8\text{Hz}$, o-C₆H₄NO₂), 8.29(d, 1H, $J=8.6\text{Hz}$, 無水トリメリット酸部 H-5)、8.45(d, 2H, $J=8.6\text{Hz}$, m-C₆H₄NO₂)、8.7(d and dd, 2H, 無水トリメリット酸部 H-2, 6) ppm

融点: 256°C (分解)

実施例 2

還流冷却器を装着した100ml三口フラスコに、実施例1で得られた4-[3, 4-(ジカルボキシリクアンハイドライド)ベンゾイル]オキシ-2-ヒドロキシ[(4-ニトロフェニル)アゾ]ベンゼン3g(7mmol)を量取り、アルゴン雰囲気下で乾燥N,N-ジメチルホルムアミド23mlとピリジン1.7ml(21mmol)を加えた。混合物を50℃で加熱後、これに無水酢酸2ml(21mmol)滴下した。2時間後溶媒を減圧留去し、無水酢酸30mlを加え、更に室温で30分間攪拌した。混合物を吸引ろ過後、無水酢酸(6ml)で洗浄し、還流冷却器を装着した100ml二口フラスコに移し、脱水トルエン115mlを加えて15分間加熱還流した。室温まで冷却後、反応混合物を吸引ろ過し、110℃で90分間減圧乾燥して、2-アセトキシ-4-[3, 4-(ジカルボキシリクアンハイドライド)ベンゾイル]オキシ[(4-ニトロフェニル)アゾ]ベンゼン〔式(A-IIa1)〕1.5g(46%)を得た。

赤外吸収スペクトル(KBr錠剤法) ν : 1854、1780、1732、1590、1522、1482、1422、1340、1260、1212、1138、1098、1002、960、886、856、714、684 cm^{-1}

^1H -核磁気共鳴スペクトル(溶媒ジメチルスルホキシド-d₆) δ : 2.43(s, 3H, CH₃COO)、7.5

66

8 (dd, 1H, $J_{2,5} = 2.4 \text{ Hz}$, $J_{5,6} = 8.8 \text{ Hz}$, H-6), 7.65 (d, 1H, $J_{2,5} = 2.4 \text{ Hz}$, H-2), 7.97 (d, 1H, $J_{5,6} = 8.8 \text{ Hz}$, H-5), 8.06 (d, 2H, $J = 8.9 \text{ Hz}$, o-C₆H₄NO₂), 8.30 (d, 1H, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 無水トリメリット酸部 H-5), 8.46 (d, 2H, $J = 8.9 \text{ Hz}$, m-C₆H₄NO₂), 8.7 (d and dd, 2H, 無水トリメリット酸部 H-2, 6) ppm

融点: 225 °C

実施例 3

乾燥管、窒素導入管、滴下ロートを備えた 500 mL 四つ口フラスコに、2, 4-ジヒドロキシ〔(4-ニトロフェニル)アゾ〕ベンゼン 13.0 g (50 mmol)、ピリジン 9.71 mL (120 mmol) 及び脱水テトラヒドロフラン 120 mL を加えた。これに無水トリメリット酸モノクロライド 11.1 g (55 mmol) を脱水テトラヒドロフラン 50 mL に溶かした液を滴下した。滴下終了後、40℃で2時間攪拌した。反応溶液を大量のメタノールに注ぎ、不溶物を吸引ろ過してメタノールで洗浄後、減圧乾燥して橙色固体を得た。150℃オイルバス上、この固体を無水酢酸 50 mL に10分間加熱して溶解し、室温に放置して析出した結晶をろ取した。更にこの操作をもう一度繰り返し、析出した結晶をろ取して、2-アセトキシ-4-〔3, 4-(ジカルボキシリクアンハイドライド)ベンゾイル〕オキシ〔(4-ニトロフェニル)アゾ〕ベンゼン〔式 (A-IIa1)〕8.44 g (35%) を得た。

赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法) ν : 1854、1780、1732、1590、1522、1482、1422、1340、1260、1212、1138、1098、1002、960、886、856、714、684 cm^{-1}

^1H -核磁気共鳴スペクトル (溶媒ジメチルスルホキシド

-d.) δ : 2.43 (s, 3H, CH₃COO), 7.58 (dd, 1H, J_{2,6} = 2.4 Hz, J_{5,6} = 8.8 Hz, H-6), 7.65 (d, 1H, J_{2,6} = 2.4 Hz, H-2), 7.97 (d, 1H, J_{5,6} = 8.8 Hz, H-5), 8.06 (d, 2H, J = 8.9 Hz, o-C₆H₄NO₂), 8.30 (d, 1H, J = 8.4 Hz, 無水トリメリット酸部 H-5), 8.46 (d, 2H, J = 8.9 Hz, m-C₆H₄NO₂), 8.7 (d and dd, 2H, 無水トリメリット酸部 H-2, 6) ppm

融点 : 225℃

実施例 4

還流冷却器を装着した 500 ml 三口フラスコに 2,4-ジヒドロキシ[(4-ニトロフェニル)アゾ]ベンゼン 6.5 g (25 mmol) を量り取り、アルゴン雰囲気下で脱水 N,N-ジメチルホルムアミド 80 ml 及びピリジン 4.9 ml (60 mmol) を加え、溶解した。混合物を 4℃ に冷却し、無水トリメリット酸モノクロライド 11.6 g (55 mmol) の脱水 N,N-ジメチルホルムアミド 60 ml 溶液を 4~5℃ で 30 分間かけて滴下した。混合物を 5℃ で 5 分間攪拌し、更に室温 (25℃) で 2 時間攪拌した。反応混合物を減圧濃縮して得た残渣を脱水ヘキサン (350 ml × 3 回) でトリチュレートし、不溶物を室温で減圧乾燥して固体 35 g を得た。この固体を無水酢酸 350 ml に 150℃ に加熱しながら溶解し、その後室

温まで冷却した。析出した結晶を吸引ろ過し、無水酢酸
 (8 ml × 2 回) で洗浄し、0.5 Torr で 2 時間減圧乾燥
 した。この固体を還流冷却器を装着した 500 ml ニロフ
 ラスコに移して、脱水トルエン 700 ml を加えて 12 分
 間 110℃ で加熱した。室温まで冷却後混合物を吸引ろ過
 し、110℃ で 75 分間減圧乾燥して、2, 4-ビス {4-
 -[3, 4-(ジカルボキシリックアンハイドライド) ベ
 ンゾイル] オキシ} [(4-ニトロフェニル) アゾ] ベン
 ゼン [式 (A-IIIa1)] 13.1 g (86%) を得た。

赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法) ν : 1852、1
 778、1748、1598、1520、1486、13
 42、1258、1214、1162、1140、109
 8、1050、864、712 cm^{-1}

^1H -核磁気共鳴スペクトル (溶媒ジメチルスルホキシド
 - d_6) δ : 7.69 (dd、1H、 $J_{2,6}=2.4\text{ Hz}$ 、
 $J_{5,6}=9.0\text{ Hz}$ 、H-6)、7.84 (d、2H、 J
 $=8.9\text{ Hz}$ 、 $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$)、7.92 (d、1H、
 $J_{2,6}=2.4\text{ Hz}$ 、H-2)、8.07 (d、1H、 $J_{5,6}=9.0\text{ Hz}$ 、H-5)、8.3 (m、4H、無水トリ
 メリット酸部 H-5、 $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$)、8.7 (m、
 4H、無水トリメリット酸部 H-2, 6) ppm

相転移点: 196℃、247℃

実施例 5

還流冷却器を装着した 500 ml ニロフラスコにフェニ

ルアジレゾルシノール 10.0 g (46.7 mmol) を量り取り、アルゴン雰囲気下で脱水 N, N-ジメチルホルムアミド 360 ml とピリジン 9.05 ml (112 mmol) に溶解した。混合物を室温に冷却し、無水トリメリット酸モノクロライド 21.6 g (53 mmol) の脱水 N, N-ジメチルホルムアミド 110 ml 溶液をで 15 分間かけて滴下した。混合物を 56℃ で 3 時間攪拌した。

反応混合物を減圧濃縮して得た残渣を脱水ヘキサン (50 ml × 10) でトリチュレートし、不溶部を室温で減圧乾燥して固体 52 g を得た。この固体を無水酢酸 340 ml に 150℃ で加熱溶解して室温まで冷却した。析出した橙色結晶を吸引ろ過して無水酢酸で洗浄し、4 時間減圧乾燥して 2, 4-ビス {4-[3, 4-(ジカルボキシリックアンハイドライド)ベンゾイル]オキシ}フェニルアゾベンゼン [式 (A-IIIa2)] 11.6 g (39%) を得た。

融点: 235 - 236℃

赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法) ν : 1848, 1774, 1738, 1588, 1478, 1430, 1414, 1346, 1262, 1206, 1162, 1140, 1096, 1054, 882, 764, 684, 584, 548, 516 cm^{-1}

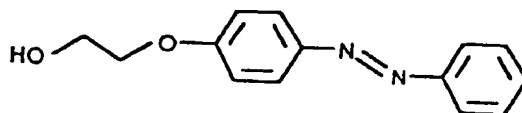
^1H -核磁気共鳴スペクトル (溶媒ジメチルスルホキシド-d₆) δ : 7.4 ~ 7.6 (m, 4H), 7.63 - 7.

8.7 (d × 2, 1 H, J = 2.5 Hz), 7.65 ~ 7.7 (m, 3 H), 8.00 (d, 1 H, J = 8.9 Hz), 8.25 ~ 8.35 (m, 2 H), 8.6 ~ 8.8 (m, 3 H) ppm

実施例 6

(1) 2-[4-(フェニルアゾ)フェノキシ]エタノールの合成

パラヒドロキシアゾベンゼン 1.0 g (5.04 mmol) と水素化ナトリウム (60%) 302.6 mg (7.56 mmol) の混合物にアルゴン雰囲気下、室温でジメチルホルムアミド (DMF) 20 ml を加え、50℃に加熱し、0.5 時間攪拌した。次に、反応液を室温にもどし、2-ブロモエタノール 0.784 ml (10.08 mmol) を加え、70℃に加熱し、7 時間攪拌した。反応終了後、水を加え酢酸エチルで抽出し、抽出液を水、次いで飽和食塩水で洗浄した。洗浄後の抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム/メチルエチルケトンの 5/1 (容量比) 混合液) を用いて精製し、2-[4-(フェニルアゾ)フェノキシ]エタノール 1.0 g (収率 82%) を得た。



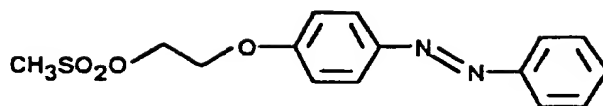
赤外吸収スペクトル (KBr錠剤法) ν : 3280、3068、2928、2092、1912、1814、1602、1582、1494、1442、1378、1298、1240、1142、1090、1048、920、890、836、760、720、684、548、404 cm^{-1}

^1H -核磁気共鳴スペクトル (CDCl_3) δ : 2.03 (t、J = 6.28 Hz、1H)、4.03 (m、2H)、4.18 (m、2H)、7.03 (m、2H)、7.65 (m、3H)、7.91 (m、4H)

(2) 1-メタンスルホニルオキシ-2-[4-(フェニルアゾ)フェノキシ]エタンの合成

2-[4-(フェニルアゾ)フェノキシ]エタノール1.48 g (6.11 mmol) のDMF 20 ml 溶液にアルゴン雰囲気下、トリエチルアミン1.01 ml (7.29 mmol) を加え-45℃に冷却し、メタンスルホニルクロリド0.56 ml (7.24 mmol) を加え、1時間をかけて室温にもどし、一晩放置した。反応終了後、水を加え、酢酸エチルで抽出し、抽出液を水、次いで飽和食塩水で洗浄した。洗浄後の抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム/酢酸エチルの20/1 (容量比) 混合液) を用いて精製し、1-メタンスルホニルオキシ-2-[4-(フェニルアゾ)フェ

ノキシ] エタン 1.43 g (収率 73%) を得た。



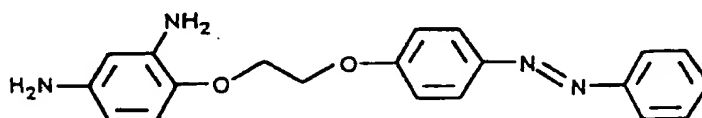
赤外吸収スペクトル (KBr錠剤法) ν : 3028、2928、1602、1584、1496、1458、1408、1336、1236、1170、1148、1106、1066、1012、976、914、804、770、712、690、548、526、480 cm^{-1}

^1H -核磁気共鳴スペクトル (CDCl₃) δ : 3.12 (s、3H)、4.34 (m、2H)、4.62 (m、2H)、7.03 (m、2H)、7.50 (m、3H)、7.89 (m、4H)

(3) 1-(2,4-ジアミノフェノキシ) - 2-[4-(フェニルアゾ)フェノキシ] エタンの合成

2,4-ジアミノフェノール二塩酸塩 886 mg (4.51 mmol) と水素化ナトリウム (60%) 655 mg (16.38 mmol) の混合物にアルゴン雰囲気下、室温でジメチルホルムアミド (DMF) 30 ml を加え、0.5 時間攪拌し、更に 50℃ に加熱し、0.5 時間攪拌した。次に、反応液を室温にもどし、1-メタンスルホニルオキシ - 2-[4-(フェニルアゾ)フェノキシ] エタン 1.

3.7 g (4.28 mmol) を加え、50℃に加熱し、3.5 時間攪拌した。反応終了後、水を加えクロロホルムで抽出し、抽出液を飽和食塩水で洗浄した。洗浄後の抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム／酢酸エチルの1／1（容量比）混合液）を用いて精製し、さらにクロロホルム／エタノールの2／1（容量比）混合液25 ml から再結晶し、1-（2,4-ジアミノフェノキシ）-2-[4-（フェニルアゾ）フェノキシ]エタン〔式（B-I a 1 1）〕1.02 g（収率68%）を得た。



(B-I a 1 1)

融点：137.6～140.6℃

赤外吸収スペクトル（KBr錠剤法） ν ：3408、3332、3208、3032、2928、1598、1582、1498、1450、1414、1374、1300、1222、1140、1064、938、836、762、684、548、420 cm^{-1}

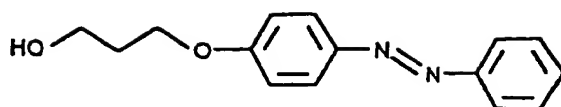
^1H -核磁気共鳴スペクトル（CDCl₃） δ ：3.41

(b r s、2 H)、3.79 (b r s、2 H)、4.30 (m、2 H)、4.36 (m、2 H)、6.06 (d d、 $J = 8.28$ 、2.68 Hz、1 H)、6.13 (d、 $J = 2.68$ Hz、1 H)、6.71 (d、 $J = 8.28$ Hz、1 H)、7.06 (m、2 H)、7.48 (m、3 H)、7.92 (m、4 H)。

実施例 7

(1) 3-[4-(フェニルアゾ)フェノキシ]プロパノールの合成

パラヒドロキシアゾベンゼン 1.0 g (5.04 mmol) と水素化ナトリウム (60%) 302.6 mg (7.56 mmol) の混合物にアルゴン雰囲気下、室温でジメチルホルムアミド (DMF) 20 ml を加え、50℃に加熱し、0.5 時間攪拌した。次に、反応液を室温にもどし、3-ブロモプロパノール 0.892 ml (10.09 mmol) を加え、70℃に加熱し、3 時間攪拌した。反応終了後、水を加え、酢酸エチルで抽出し、抽出液を水、次いで飽和食塩水で洗浄した。洗浄後の抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム/メチルエチルケトンの 10/1 (容量比) 混合液) を用いて精製し、3-[4-(フェニルアゾ)フェノキシ]プロパノール 1.15 g (収率 89%) を得た。



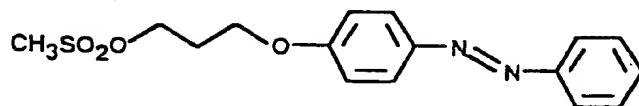
赤外吸収スペクトル (KBr錠剤法) ν : 3284、2928、2872、1600、1582、1496、1470、1442、1386、1296、1236、1142、1104、1044、944、832、760、718、684、550 cm^{-1}

^1H -核磁気共鳴スペクトル (CDCl_3) δ : 2.10 (quint、 $J=5.89\text{ Hz}$ 、1H)、3.90 (brt、 $J=5.59\text{ Hz}$ 、2H)、4.22 (t、 $J=5.98\text{ Hz}$ 、2H)、7.02 (m、2H)、7.49 (m、3H)、7.90 (m、4H)

(2) 1-メタンスルホニルオキシ-3-[4-(フェニルアゾ)フェノキシ]プロパンの合成

3-[4-(フェニルアゾ)フェノキシ]プロパノール 1.70 g (6.65 mmol) の DMF 30 ml 溶液にアルゴン雰囲気下、トリエチルアミン 1.10 ml (7.94 mmol) を加え、 -45°C に冷却し、メタンスルホニルクロリド 0.61 ml (7.88 mmol) を加え 1 時間をかけて室温にもどし、更に 2 時間攪拌した。反応終了後、水を加え、酢酸エチルで抽出し、抽出液を水、次の

で飽和食塩水で洗浄した。洗浄後の抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム／酢酸エチルの20／1（容量比）混合液）を用いて精製し、1-メタンスルホニルオキシ-3-[4-(フェニルアゾ)フェノキシ]プロパン1.60g（収率72%）を得た。



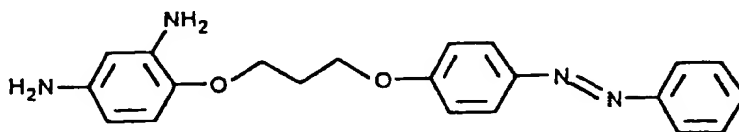
赤外吸収スペクトル（KBr錠剤法） ν : 3016、2956、1600、1582、1498、1468、1444、1412、1380、1338、1236、1154、1128、1038、976、946、844、800、764、722、684、552、526、448 cm^{-1}

^1H -核磁気共鳴スペクトル（CDCl₃） δ : 2.28（quint、 $J=6.03\text{ Hz}$ 、2H）、3.02（s、3H）、4.19（t、 $J=5.87\text{ Hz}$ 、2H）、4.48（t、 $J=6.13\text{ Hz}$ 、2H）、7.01（m、2H）、7.49（m、3H）、7.91（m、4H）

(3) 1-(2,4-ジアミノフェノキシ)-3-[4-

(フェニルアゾ) フェノキシ] プロパンの合成

2, 4-ジアミノフェノール二塩酸塩 966 mg (4.90 mmol) と水素化ナトリウム (60%) 526 mg (13.15 mmol) の混合物にアルゴン雰囲気下、室温でジメチルホルムアミド (DMF) 30 ml を加え、0.5 時間攪拌し、更に 50℃ に加熱し、0.5 時間攪拌した。次に、反応液を室温にもどし、1-メタンスルホニルオキシ-3-[4-(フェニルアゾ) フェノキシ] プロパン 1.56 g (4.67 mmol) を加え、50℃ に加熱し、3 時間攪拌した。反応終了後、水を加えクロロホルムで抽出し、抽出液を飽和食塩水で洗浄した。洗浄後の抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム/酢酸エチルの 1/2 (容量比) 混合液) を用いて精製し、さらにクロロホルム/エタノール = 2/1 (容量比) 混合液 28 ml から再結晶し、1-(2, 4-ジアミノフェノキシ)-3-[4-(フェニルアゾ) フェノキシ] プロパン [式 (B-I a 1 2)] 1.10 g (収率 65%) を得た。



(B-I a 1 2)

融点：133.3～135.7℃.

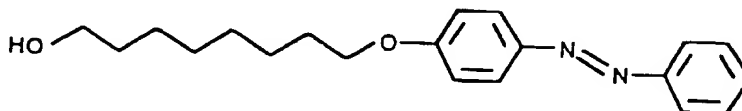
赤外吸収スペクトル (KBr錠剤法) ν : 3448、344、3064、2956、2868、1602、1582、1502、1462、1404、1304、1274、1218、1140、1104、1062、1008、918、832、764、682、608、548、516 cm^{-1} .

^1H -核磁気共鳴スペクトル (CDCl_3) δ : 2.29 (quint, $J = 6.08 \text{ Hz}$, 2H)、3.41 (brs, 2H)、3.68 (brs, 2H)、4.13 (t, $J = 6.05 \text{ Hz}$, 2H)、4.25 (t, $J = 6.13 \text{ Hz}$, 2H)、4.36 (m, 2H)、6.05 (dd, $J = 8.37$, 2.68 Hz , 1H)、6.13 (d, $J = 2.68 \text{ Hz}$, 1H)、6.66 (d, $J = 8.37 \text{ Hz}$, 1H)、7.02 (m, 2H)、7.48 (m, 3H)、7.90 (m, 4H)

実施例 8

(1) 8-[4-(フェニルアゾ)フェノキシ]オクタノールの合成

パラヒドロキシアゾベンゼン 1.75 g (8.83 mmol) と水素化ナトリウム (60%) 530.6 mg (13.25 mmol) の混合物にアルゴン雰囲気下、0℃でジメチルホルムアミド (DMF) 40 ml を加え、室温で 10 分攪拌後 50℃に加熱し、0.5 時間攪拌した。次に、反応液を室温にもどし、8-ブロモオクタノール 2.274 ml (13.25 mmol) を加え、70℃に加熱し、1 時間攪拌した。反応終了後、水を加え、酢酸エチルで抽出し、抽出液を水、次いで飽和食塩水で洗浄した。洗浄後の抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム/酢酸エチルの 10/1 (容量比) 混合液) を用いて精製し、8-[4-(フェニルアゾ)フェノキシ]オクタノール 2.68 g (収率 81%) を得た。



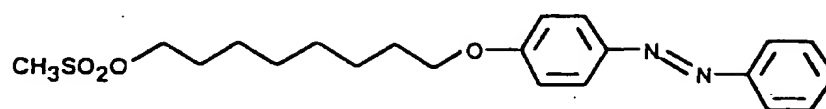
赤外吸収スペクトル (KBr錠剤法) ν : 3336、3068、2912、2856、1602、1582、1498、1464、1444、1414、1388、1322、1298、1250、1138、1104、1026、920、834、812、760、718、684、548 cm^{-1}

^1H -核磁気共鳴スペクトル (CDCl₃) δ : 1.37 (brs, 7H)、1.53 (m, 4H)、1.82 (quint, $J=6.28\text{ Hz}$, 2H)、3.64 (t, $J=6.47\text{ Hz}$, 2H)、4.03 (t, $J=6.47\text{ Hz}$, 2H)、7.00 (m, 2H)、7.44 (m, 3H)、7.89 (m, 4H)

(2) 1-メタンスルホニルオキシ-8-[4-(フェニルアゾ)フェノキシ]オクタンの合成

8-[4-(フェニルアゾ)フェノキシ]オクタノール 2.68 g (8.21 mmol) の DMF 35 ml 溶液に アルゴン雰囲気下、トリエチルアミン 1.26 ml (9.09 mmol) を加え、 -45°C に冷却し、メタンスルホニルクロリド 0.76 ml (9.82 mmol) を加え、1 時間をかけて室温にもどし、更に 2 時間攪拌した。反応終了後、水を加え、酢酸エチルで抽出し、抽出液を水、次いで飽和食塩水で洗浄した。洗浄後の抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロ

ホルム／酢酸エチルの 200／1（容量比）混合液）を用いて精製し、1-メタンスルホニルオキシ-8-[4-(フェニルアゾ)フェノキシ]オクタン 2.63 g（収率 79%）を得た。



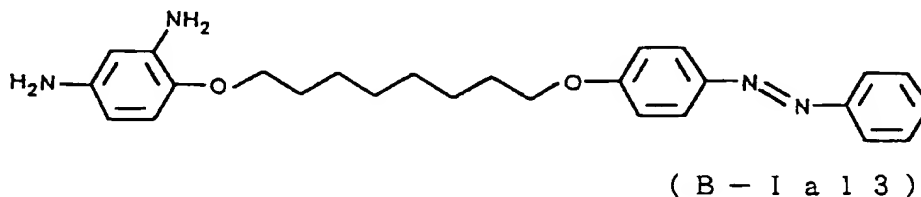
赤外吸収スペクトル（KBr錠剤法） ν : 3032、2920、2856、1606、1584、1502、1464、1414、1388、1338、1256、1164、1142、1104、1028、970、930、906、836、804、768、716、686、530、468 cm^{-1}

^1H -核磁気共鳴スペクトル（CDCl₃） δ : 1.39（br s、8H）、1.78（hept、 $J=7.34\text{ Hz}$ 、4H）、3.01（s、3H）、4.04（t、 $J=6.46\text{ Hz}$ 、2H）、4.23（t、 $J=6.46\text{ Hz}$ 、2H）、7.00（m、2H）、7.49（m、3H）、7.90（m、4H）

(3) 1-(2,4-ジアミノフェノキシ)-8-[4-(フェニルアゾ)フェノキシ]オクタンの合成

2,4-ジアミノフェノール二塩酸塩 1.192 g（6.

0.5 mmol) と水素化ナトリウム (60%) 847 mg (21.18 mmol) の混合物にアルゴン雰囲気下、 -45°C でジメチルホルムアミド (DMF) 58 ml を加え、室温にもどし、0.5 時間攪拌し、更に 50°C に加熱し、0.5 時間攪拌した。次に、反応液を室温にもどし、1-メタンスルオニルオキシ-8-[4-(フェニルアゾ)フェノキシ]オクタン 2.33 g (5.76 mmol) を加え、 70°C に加熱し 2 時間攪拌した。反応終了後、水を加え、クロロホルムで抽出し、抽出液を飽和食塩水で洗浄した。洗浄後の抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム/酢酸エチルの 1/2 (容量比) 混合液) を用いて精製し、さらにクロロホルム/エタノールの 2/1 (容量比) 混合液 35 ml から再結晶し、1-(2,4-ジアミノフェノキシ)-8-[4-(フェニルアゾ)フェノキシ]オクタン [式 (B-I a 13)] 1.5 g (収率 60%) を得た。



融点: $130.0 \sim 132.2^{\circ}\text{C}$

赤外吸収スペクトル (KBr錠剤法) ν : 3372, 3

1 8 4、2 9 3 2、2 8 5 6、2 2 5 6、1 6 0 2、1 5
8 2、1 5 0 2、1 4 6 6、1 4 1 2、1 3 9 0、1 3 0
6、1 2 4 8、1 2 2 4、1 1 4 0、1 0 9 2、1 0 2 8、
9 6 6、8 4 0、7 6 2、7 2 0、6 8 6、5 4 6
c m⁻¹

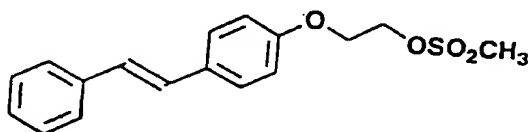
¹H-核磁気共鳴スペクトル (C D C l₃) δ : 1. 4 ~
1. 8 (m、1 2 H)、3. 3 6 (b r s、2 H)、3.
4 8 (b r s、2 H)、3. 9 0 (t、J = 6. 5 2 H z、
2 H)、4. 0 4 (t、J = 6. 5 1 H z、2 H)、6.
0 5 (d d、J = 8. 2 6、2. 6 5 H z、1 H)、6.
1 4 (d、J = 2. 6 5 H z、1 H)、6. 6 1 (d、J
= 8. 2 6 H z、1 H)、7. 0 0 (m、2 H)、7. 4
8 (m、3 H)、7. 9 0 (m、4 H)

実施例 9

(1) 4 - [2 - (メタンスルホニルオキシ) エチル] ス
チルベンの合成

4 - (2 - ヒドロキシエチル) スチルベン 5. 5 g (2
2. 9 m m o l) の N, N - ジメチルホルムアミド 7 5 m
l 溶液にアルゴン雰囲気下、トリエチルアミン 3. 8 1 m
l (2 7. 5 m m o l) を加え - 3 5 °C に冷却し、メタン
スルホニルクロリド 2. 1 3 m l (1 7. 5 m m o l) を
加えて 1 時間掛けて室温にもどし一晩冷蔵庫に保存した。
反応混合物を氷 2 0 0 g に注加し、析出した固体を吸引ろ
取した。洗浄液の p H が中性になるまでこの固体を蒸留水

(70 ml × 3) で洗浄した。固体をクロロホルム 500 ml に溶解し、蒸留水 200 ml で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮して 4-[2-(メタンサルホニルオキシ)エチル]スチルベン 6.74 g (収率 93%) を得た。

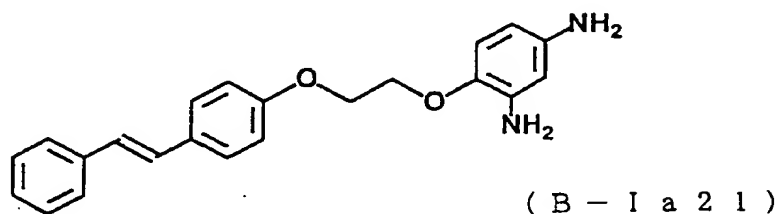


¹H-核磁気共鳴スペクトル (CDCl₃) δ : 3.10 (s, 3H), 4.27 (m, 2H), 4.59 (m, 2H), 6.79 (d, 2H, J = 6.3 Hz), 6.98 (d, 1H, J = 16.3 Hz), 7.07 (d, 1H, J = 16.3 Hz), 7.2~7.3 (m, 1H), 7.3~7.4 (m, 2H), 7.4~7.6 (m, 4H) ppm

(2) 4-[2-(2,4-ジアミノフェノキシ)エチルオキシ]スチルベンの合成

60%油性水素化ナトリウム 2.86 g (71.5 mmol) を N,N-ジメチルホルムアミド 60 ml に懸濁し、アルゴン雰囲気氷冷下で 2,4-ジアミノフェノール二塩酸塩 4.14 g (21.0 mmol) の N,N-ジメチル

ホルムアミド 90 ml 溶液を 15 分間で滴下した。混合物を 10℃で 30 分間攪拌し、50℃で 30 分間加熱攪拌した。次に、反応液を室温にもどし 4- [2- (メタンスルホニルオキシ) エチル] スチルベン 6.37 g (20.0 mmol) の N, N-ジメチルホルムアミド 30 ml 溶液を加え、50℃に 2 時間加熱攪拌した。反応液を氷 450 g に注加し、析出した固体を吸引ろ取して蒸留水で水洗した (100 ml × 3)。減圧乾燥した固体 7.38 g をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム、クロロホルム/メタノール = 1/1) を用いて精製後、クロロホルム/ヘキサンから再沈殿処理して室温で減圧乾燥し、4- [2- (2, 4-ジアミノフェノキシ) エチルオキシ] スチルベン [式 B-I a 21] 1.5 g (収率 21%) を得た。



融点：152～154℃

赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法) ν : 3372, 3024, 2928, 2872, 1604, 1506, 14

50, 1378, 1292, 1220, 1176, 1062, 958, 922, 808, 746, 688, 570, 534 cm^{-1}

^1H -核磁気共鳴スペクトル (CDC1₃) δ : 3.4 (brs, 2H), 3.8 (brs, 2H), 4.27 (m, 4H), 6.05 (dd, 1H, $J=2.7\text{ Hz}$, $J=8.3\text{ Hz}$), 6.12 (d, 1H, $J=2.7\text{ Hz}$), 6.70 (d, 1H, $J=8.3\text{ Hz}$), 6.9~7.0 (m, 2H), 6.97 (d, 1H, $J=16.4\text{ Hz}$), 7.07 (d, 1H, $J=16.4\text{ Hz}$), 7.2~7.3 (m, 1H), 7.3~7.4 (m, 2H), 7.4~7.6 (m, 4H) ppm

実施例 10

温度計、攪拌装置、乾燥管及び窒素導入管を備えた 100 ml 三口フラスコに、N, N-ジメチルアセトアミド 17 ml、パラフェニレンジアミン 1.08 g (1.00 mmol) を入れ、均一溶液になるまで攪拌した。溶液温度を 10℃以下に保ちながら、2-アセトキシ-4-〔3, 4-(ジカルボキシリックアンハイドライド)ベンゾイル〕オキシ〔(4-ニトロフェニル)アゾ〕ベンゼン (A-II a1) 0.61 g (0.13 mmol)、3, 4, 3', 4'-ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物 1.23 g (0.41 mmol)、及び 1, 10-デカンジオールビス(無水トリメリット酸)エステル 2.61 g (0.

50 mmol) を加え 4 時間攪拌して、ポリアミド酸の溶液を得た。得られたポリマーの重量平均分子量は 44.6 k であり、分散度 (重量平均分子量 / 数平均分子量) は 1.58 であった。また、得られたポリマーの硬化物のガラス転移点は 161 °C であった。なお、ポリマーの重量平均分子量及び分散度は、GPC を用いてポリスチレン換算で求めた。

実施例 11

温度計、攪拌装置、乾燥管及び窒素導入管を備えた 100 ml 三口フラスコに、N-メチル-2-ピロリドン 24 ml、ビス (4-アミノフェニル) メタン 1.48 g (7.5 mmol) を入れ、均一溶液になるまで攪拌した。溶液温度を 10 °C 以下に保ちながら、2,4-ビス (4-〔3,4-(ジカルボキシリックアンハイドライド) ベンゾイル〕オキシ) [(4-ニトロフェニル) アゾ] ベンゼン 4.52 g (7.5 mmol) を加え 4 時間攪拌して、ポリアミド酸の溶液を得た。得られたポリマーの重量平均分子量は 69.9 k であり、分散度は 1.84 であった。また、得られたポリマーの硬化物のガラス転移点は 159 °C であった。

実施例 12

温度計、攪拌装置、乾燥管及び窒素導入管を備えた四つ口フラスコに、N-メチル-2-ピロリドン 8 g、1-(2,4-ジアミノフェノキシ)-2-[4-(フェニル

アゾ)フェノキシ]ーエタン 0.348 g (1ミリモル) 及び 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン 0.198 g (1ミリモル) をとり、均一溶液になるまで攪拌した。氷浴で冷却しながら、エチレングリコールビス(トリメリット酸無水物) 0.821 g (2ミリモル) を少量ずつ添加し、添加終了後、氷浴で冷却しながら更に 5 時間反応させ、ポリアミド酸の溶液を得た。得られたポリマーの重量平均分子量は 57.9 k であり、分散度は 1.90 であった。また、得られたポリマーの硬化物のガラス転移点は 158 °C であった。

実施例 13

温度計、攪拌装置、乾燥管及び窒素導入管を備えた四つ口フラスコに、N-メチル-2-ピロリドン 7 g、1-(2, 4-ジアミノフェノキシ)-2-[4-(フェニルアゾ)フェノキシ]ーエタン 0.139 g (0.4ミリモル) 及び 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン 0.317 g (1.6ミリモル) を入れ、均一溶液になるまで攪拌した。次に、氷浴で冷却しながら、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 0.644 g (2ミリモル) を少量ずつ添加した。添加終了後、氷浴で冷却しながら 5 時間反応させ、ポリアミド酸の溶液を得た。得られたポリマーの重量平均分子量は 103.5 k であり、分散度は 1.94 であった。また、得られたポリマーの硬化物のガラス転移点は 250 °C であった。

実施例 14

温度計、攪拌装置、乾燥管及び窒素導入管を備えた四つ口フラスコに、N-メチル-2-ピロリドン 6 g、1-(2,4-ジアミノフェノキシ)-2-[4-(フェニルアゾ)フェノキシ]-エタン 0.139 g (0.4 ミリモル) 及び 4,4'-ジアミノジフェニルメタン 0.317 g (1.6 ミリモル) を入れ、均一溶液になるまで攪拌した。次に、氷浴で冷却しながら、3,4,3',4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物 0.588 g (2 ミリモル) を少量ずつ添加した。添加終了後、氷浴で冷却しながらで 5 時間反応させ、ポリアミド酸の溶液を得た。得られたポリマーの重量平均分子量は 118.7 k であり、分散度は 2.06 であった。また、得られたポリマーの硬化物のガラス転移点は 328 °C であった。

実施例 15

温度計、攪拌装置、乾燥管及び窒素導入管を備えた 100 mL 三口フラスコに、N-メチル-2-ピロリドン 23 mL、パラフェニレンジアミン 1.11 g (10.2 ミリモル) を入れ、均一溶液になるまで攪拌した。溶液温度を 10 °C 以下に保ちながら、2-アセトキシ-4-[3,4-(ジカルボキシリックアンハイドライド)ベンゾイル]オキシ[(4-ニトロフェニル)アゾ]ベンゼン 0.972 g (2.05 ミリモル)、3,4,3',4'-ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物 1.25 g (4.0

8 ミリモル)、及び 1, 10-デカンジオールビス(無水トリメリット酸)エステル 2. 67 g (5. 11 ミリモル)を加え 4 時間攪拌して、ポリアミド酸の溶液を得た。得られたポリマーの重量平均分子量は 45. 5 k であり、分散度は 1. 74 であった。また、得られたポリマの硬化物のガラス転移点は 169 °C であった。

実施例 16

温度計, 攪拌装置, 乾燥管及び窒素導入管を備えた四つ口フラスコに, N-メチル-2-ピロリドン 23 g, 1-(2, 4-ジアミノフェノキシ)-2-[4-(フェニルアゾ)フェノキシ]-エタン 2. 15 g (6. 18 ミリモル)及び 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン 1. 22 g (6. 16 ミリモル)を入れ, 均一溶液になるまで攪拌した。次に, 氷浴で冷却しながら, テトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物 2. 62 g (12. 4 ミリモル)を少量ずつ添加した。添加終了後, 氷浴で冷却しながらで 8 時間反応させ, ポリアミド酸の溶液を得た。得られたポリマーの重量平均分子量は 27. 0 k であり、分散度は 1. 42 であった。また、得られたポリマの硬化物のガラス転移点は 226 °C であった。

実施例 17

温度計, 攪拌装置, 乾燥管及び窒素導入管を備えた四つ口フラスコに, N-メチル-2-ピロリドン 23 g, 1-(2, 4-ジアミノフェノキシ)-2-[4-(フェニル

アゾ) フェノキシ] -エタン 1.53 g (4.40 ミリモル) 及びパラフェニレンジアミン 0.473 g (4.38 ミリモル) を入れ、均一溶液になるまで攪拌した。次に、氷浴で冷却しながら、4 - (4 - ニトロフェニルアゾ) レゾルシノールビス (トリメリット酸無水物) 2.66 g (4.38 ミリモル) 及び 3, 4, 3', 4' - ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物 1.34 g (4.38 ミリモル) を少量ずつ添加した。添加終了後、氷浴で冷却しながらで 8 時間反応させ、ポリアミド酸の溶液を得た。得られたポリマーの重量平均分子量は 80.9 k であり、分散度は 2.05 であった。また、得られたポリマーの硬化物のガラス転移点は 163 °C であった。

実施例 18

温度計、攪拌装置、乾燥管及び窒素導入管を備えた四つ口フラスコに、N - メチル - 2 - ピロリドン 4.66 g, 4 - [2 - (2, 4 - ジアミノフェノキシ) エトキシ] スチルベン 0.429 g (1.24 ミリモル) 及び 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン 0.245 g (1.24 ミリモル) を入れ、均一溶液になるまで攪拌した。次に、氷浴で冷却しながら、テトラヒドロフラン - 2, 3, 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物 0.526 g (2.48 ミリモル) を少量ずつ添加した。添加終了後、氷浴で冷却しながらで 7 時間反応させ、ポリアミド酸の溶液を得た。得られたポリマーの重量平均分子量は 60.3 k であり、分散度

は 2. 5 2 であった。また、得られたポリマの硬化物のガラス転移点は 2 3 1 °C であった。

実施例 1 9

温度計，攪拌装置，乾燥管及び窒素導入管を備えた四つ口フラスコに，N-メチル-2-ピロリドン 4. 6 6 g，1-(2, 4-ジアミノフェノキシ)-2-[4-(フェニルアゾ)フェノキシ]-エタン 0. 3 7 4 g (1. 0 7 ミリモル) 及び 4-[2-(2, 4-ジアミノフェノキシ)エトキシ]スチルベン 0. 3 7 1 g (1. 0 7 ミリモル) を入れ，均一溶液になるまで攪拌した。次に，氷浴で冷却しながら，テトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物 0. 4 5 5 g (2. 1 5 ミリモル) を少量ずつ添加した。添加終了後，氷浴で冷却しながらで 7 時間反応させ，ポリアミド酸の溶液を得た。得られたポリマーの重量平均分子量は 2 5. 9 k であり，分散度は 1. 5 6 であった。また，得られたポリマの硬化物のガラス転移点は 2 2 8 °C であった。

実施例 2 0

温度計，攪拌装置，乾燥管及び窒素導入管を備えた四つ口フラスコに，N-メチル-2-ピロリドン 4. 6 6 g，1-(2, 4-ジアミノフェノキシ)-2-[4-(フェニルアゾ)フェノキシ]-エタン 0. 4 5 9 g (1. 3 2 ミリモル) を入れ，均一溶液になるまで攪拌した。次に，氷浴で冷却しながら，4-(フェニルアゾ)レゾルシノー

ルビス（トリメリット酸無水物）0.741 g（1.32ミリモル）を少量ずつ添加した。添加終了後、氷浴で冷却しながらで6時間半反応させ、ポリアミド酸の溶液を得た。得られたポリマーの重量平均分子量は46.0 kであり、分散度は1.84であった。また、得られたポリマの硬化物のガラス転移点は158℃であった。

実施例 2 1

温度計、攪拌装置、乾燥管及び窒素導入管を備えた四つ口フラスコに、N-メチル-2-ピロリドン4.66 g、パラフェニレンジアミン0.279 g（2.58ミリモル）を入れ、均一溶液になるまで攪拌した。次に、氷浴で冷却しながら、4-（フェニルアゾ）レゾルシノールビス（トリメリット酸無水物）0.290 g（0.516ミリモル）及び3,4,3',4'-ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物0.631 g（2.06ミリモル）を少量ずつ添加した。添加終了後、氷浴で冷却しながらで6時間20分間反応させ、ポリアミド酸の溶液を得た。得られたポリマーの重量平均分子量は145 kであり、分散度は2.74であった。また、得られたポリマの硬化物のガラス転移点は204℃であった。

実施例 2 2

温度計、攪拌装置、乾燥管及び窒素導入管を備えた四つ口フラスコに、N-メチル-2-ピロリドン4.66 g、2,4-ジアミノアゾベンゼン0.311 g（1.47ミ

リモル)を入れ、均一溶液になるまで攪拌した。次に、氷浴で冷却しながら、4-(フェニルアゾ)レゾルシノールビス(トリメリット酸無水物) 0.889 g (1.46ミリモル)を少量ずつ添加した。添加終了後、氷浴で冷却しながらで9時間反応させ、ポリアミド酸の溶液を得た。得られたポリマーの重量平均分子量は30.1kであり、分散度は1.65であった。

〔応用例〕 以下に本発明で得られるポリイミド樹脂を用いた液晶配向膜への応用例を示す。

応用例 1

実施例 10 で得られたポリアミド酸をN,N-ジメチルアセトアミドで固形分約5重量%になるように希釈し、液晶配向膜用組成物を調製した。この組成物の溶液を2枚のITO透明電極付きガラス基板上にスピンナー塗布し、70℃で1分間加熱して溶媒を蒸散させ基板上に樹脂被膜を形成した。

偏光照射用の光源として高圧水銀灯を用い、偏光フィルムを通してこのガラス基板面に対してほぼ垂直方向から、偏光フィルムを透過した波長が420nm付近の照射量が 10 J/cm^2 となるように照射した。この基板を冷却した後、偏光軸の方向が平行になるように樹脂被膜層を対向させて組合せ、周りをエポキシ系シール剤で封止し、ギャップが約5 μm となるように試験用液晶表示セルを組み立てた。この試験用液晶表示セルに液晶ZLI-4792

(メルク社製商品名)を室温で封入し、液晶セルを形成したところ良好な配向が得られた。約3箇月後にこの液晶セルを再度観察したところ良好な配向を保っていた。

応用例 2

実施例 11 で得られたポリアミド酸をN-メチル-2-ピロリドンで固形分約5重量%になるように希釈し、液晶配向膜用組成物を調製した。この組成物の溶液を2枚のITO透明電極付きガラス基板上にスピナー塗布し、70℃で1分間加熱して溶媒を蒸散させ基板上に樹脂被膜を形成した。

この基板を樹脂被膜層を対向させて組合せ、周りをエポキシ系シール剤で封止し、ギャップが約25 μ mとなるように試験用液晶表示セルを組み立てた。次に偏光照射用の光源として高圧水銀灯を用い、偏光フィルムを通してセルガラス基板面に対してほぼ垂直方向から、偏光フィルムを透過した波長が420nm付近の照射量が10J/cm²となるように照射した。この試験用液晶表示セルに液晶ZLI-4792(メルク社製商品名)を室温で封入し、液晶セルを形成したところ良好な配向が得られた。約3箇月後にこの液晶セルを再度観察したところ良好な配向を保っていた。

応用例 3

実施例 1 2 で得られたポリアミド酸を固形分約 5 重量% になるように N-メチル-2-ピロリドンで希釈し、液晶配向膜用ワニスとした。このワニスを 2 枚の ITO 透明電極付きガラス基板上にスピナーで塗布し、70℃で 1 分間加熱して溶媒を蒸散させ、基板上に樹脂被膜を形成した。

高圧水銀灯を偏光照射用光源とし、偏光フィルムを透過した波長 420 nm 付近の光の照射量が 2 J/cm^2 となるように、ガラス基板面に対してほぼ垂直方向から偏光を照射した。この時、ホットプレートを用いて基板を 75℃ に加熱した。基板を冷却した後、偏光軸の方向が平行になるように樹脂被膜層を対向させて組み合わせ、周りをエポキシ系シール剤で封止し、ギャップが約 $25 \mu\text{m}$ となるように試験用液晶表示セルを組み立てた。この試験用液晶表示セルに室温で液晶 ZLI-4792 (メルク社製商品名) を封入し、液晶セルを形成したところ良好な配向が得られた。このセルについて、レーザー光を用いてプレチルト角を測定したところ、 8.3° であった。約 1 箇月後にこの液晶セルを再度観察すると良好な配向が保たれていた。

応用例 4

実施例 1 5 で得られたポリアミド酸を N-メチル-2-ピロリドンで固形分約 5 重量% になるように希釈し、液晶配向膜用組成物を調製した。この組成物の溶液を 2 枚の ITO 透明電極付きガラス基板上にスピナー塗布し、70

℃で1分間加熱して溶媒を蒸散させ基板上に樹脂被膜を形成した。これらのガラス基板を樹脂被膜層を対向させて組み合わせ、周りを液晶注入口を残してエポキシ系シール剤で封止し、ギャップが約25 μ mとなるように試験用空セルを組み立てた。

偏光照射用の光源として、マイクロウェーブ励起無電極ランプ（ヒュージョン社製AEL-1B/M）を用いた。紫外線吸収剤入りの偏光フィルムを通してステンレス製の板の上においた試験用空セルに対してほぼ垂直方向から、ピーク感度が420nmの受光器（UV-42）をとりつけた照度計で（オーク社製UV-M02）照度を測定し、照射量が9J/cm²となるように偏光照射した。

この空セルを冷却した後すぐに液晶ZLI-4792（メルク社製商品名）を室温で封入し、液晶注入口をエポキシ系シール剤で封止して液晶セルを形成したところ良好な配向が得られた。

応用例5～14

実施例13、14及び16～22で得られたポリアミド酸を用い、前記応用例4と同様にして、液晶セルを形成したところ良好な配向が得られた。

請求項1～3のアゾ基含有カルボン酸無水物は新規な化合物で、ポリイミド樹脂の製造原料として、又は液晶配向膜、特にラビングレス液晶配向膜の材料として、更には光導波路、波長変換素子等の非線形光学材料として有用であ

る。

請求項 4 ～ 6 のアミン化合物は新規な化合物で、ポリイミド樹脂の製造原料として、又は液晶配向膜、特にラビングレス液晶配向膜の材料として、更には光導波路、波長変換素子等の非線形光学材料として有用である。

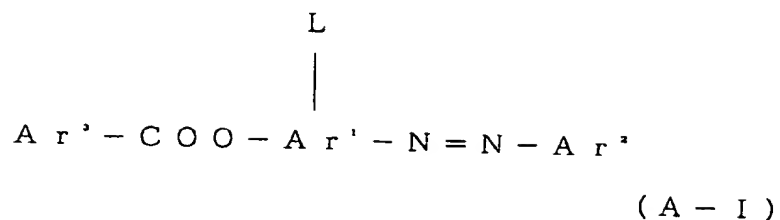
請求項 7 の製造法により、請求項 1 ～ 3 のアゾ基含有カルボン酸無水物を製造できる。

請求項 8 の製造法により、請求項 4 ～ 6 のアミン化合物を製造できる。

請求項 9 ～ 12 のポリイミド樹脂は、液晶配向膜、特にラビングレス液晶配向膜の材料として、更には光導波路、波長変換素子等の非線形光学材料として有用である。

請求の範囲

1. 一般式 (A-I)



[式中、

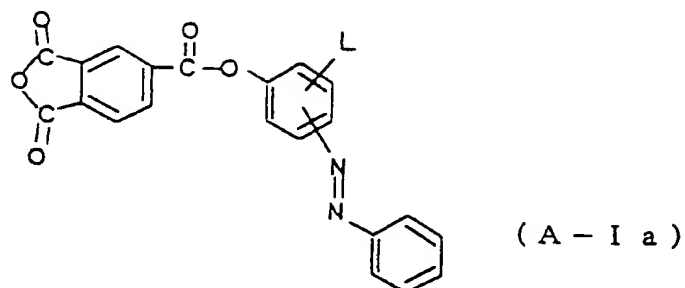
Lは水素、水酸基、又は $-\text{OCONR}$ （ここで、Rはアルキル基又は芳香族基）を示し、

Ar¹及びAr²は、芳香環上に置換基があってもよい芳香族基を示し、

Ar²は、芳香環上に少なくとも1個の酸無水物基をもつほか置換基があってもよい芳香族基を示す。]

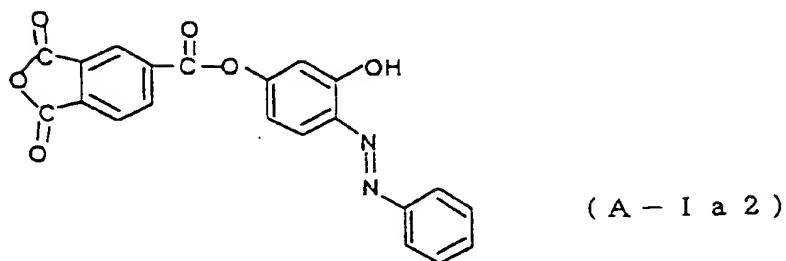
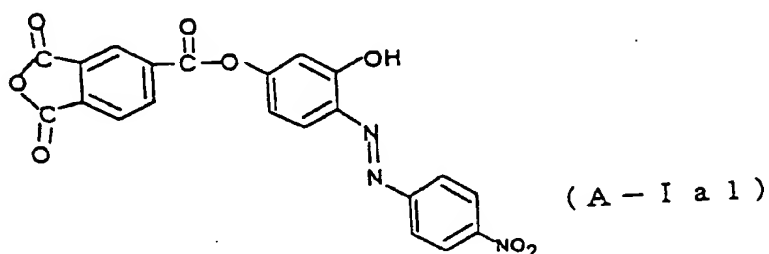
で表されるアゾ基含有カルボン酸無水物。

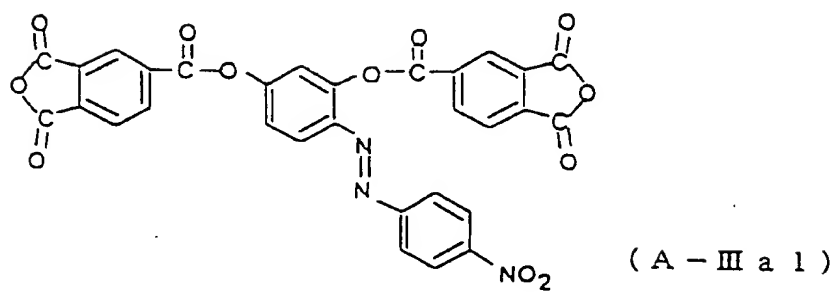
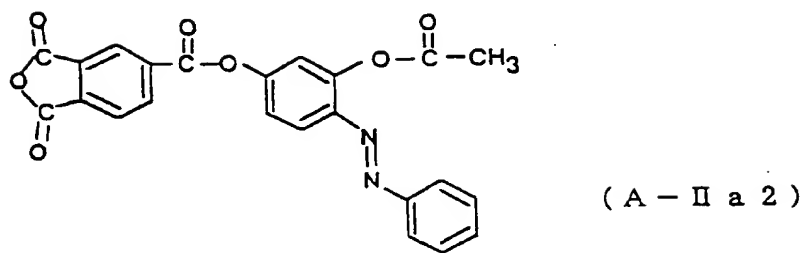
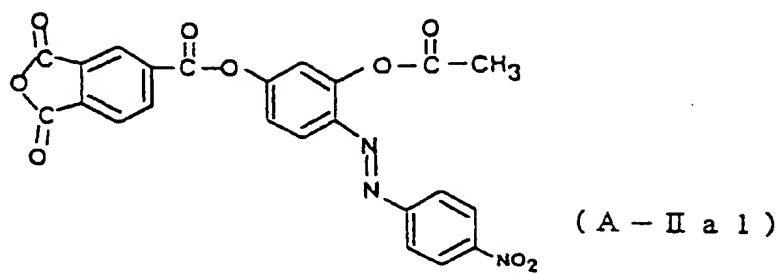
2. 請求項1のアゾ基含有カルボン酸無水物であって、下記の式 (A-Ia) で表されるアゾ基含有カルボン酸無水物。

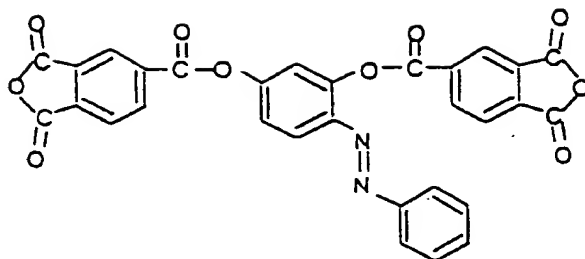


〔式中、Lは水素、水酸基、又は $-\text{OCOR}$ （ここで、Rはアルキル基又は芳香族基）を示し、ベンゼン環上の水素原子は置換基で置換されていてもよい。〕

3. 請求項2のアゾ基含有カルボン酸無水物であって、下記の式（A-Ia1）、式（A-Ia2）、式（A-IIa1）、式（A-IIa2）、式（A-IIIa1）及び式（A-IIIa2）の化合物から選ばれるいずれかーのアゾ基含有カルボン酸無水物。

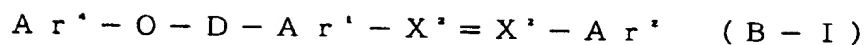






(A-III a 2)

4. 一般式 (B-I)



[式中、

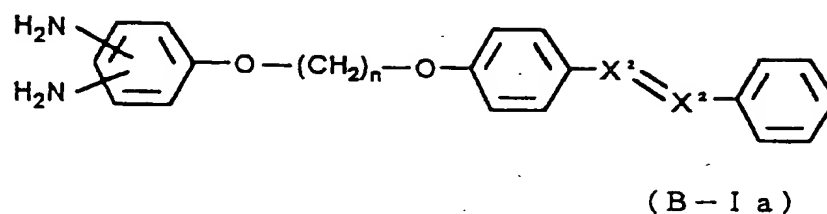
Ar^1 及び Ar^2 は芳香環上に置換基があってもよい芳香族基を示し、

Ar^1 は芳香環上に少なくとも1個のアミノ基をもつほか置換基があってもよい芳香族基を示し、

D は、 $-(CR^1R^2)_n-X^1-$ 、又は $-(CR^1R^2CR^1R^2-X^1)_n-$ を示し (ただし、 R^1 及び R^2 は水素、又は置換基をもっているもよいアルキル基、 X^1 は O 又は S 、 n は $2 \sim 20$ の整数を示す)、

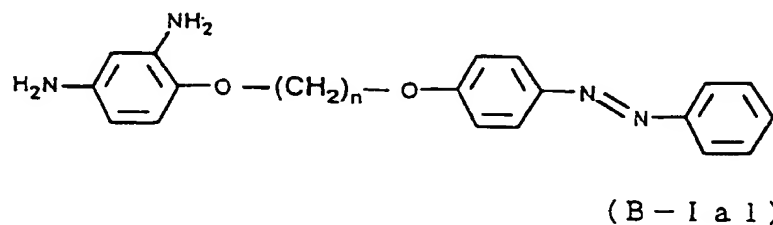
X^2 は N 又は CR^3 (ただし、 R^3 は水素、又は置換基をもっているもよいアルキル基を示す。) で、2つの X^2 は同じでも異なっているもよい。) で表されるアミン化合物。

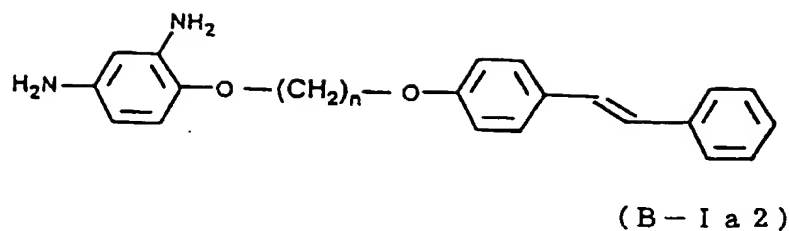
5. 請求項4のアミン化合物であって、下記の式 (B-I a) で表されるアミン化合物。



[式中、 X^2 はN又は CR^2 (ただし、 R^2 は水素、又は置換基をもっているもよいアルキル基を示す。) で、2つの X^2 は同じでも異なっているもよく、 n は2~20の整数を示し、ベンゼン環上の水素原子は置換基で置換されていてもよい。]

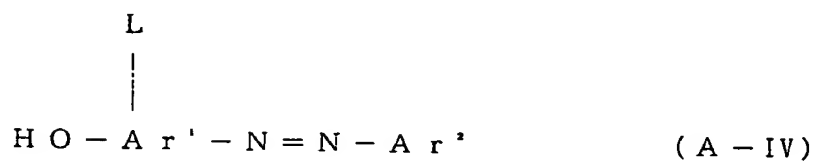
6. 請求項5のアミン化合物であって、次の式 (B-I a 1) 及び式 (B-I a 2) の化合物から選ばれるいずれか一のアミン化合物。





[式中、 n は 2 ～ 20 の整数を示す。]

7. 式 (A-IV)



[式中、

L は水素、水酸基、又は $-\text{O} \text{C} \text{O} \text{R}$ (ここで、 R はアルキル基又は芳香族基) を示し、

Ar' 及び Ar'' は、芳香環上に置換基があってもよい芳香族基を示す。) で表されるアゾ基含有ヒドロキシ芳香環化合物又はその塩に、

式 (A-V) 又は式 (A-V')



[式中、

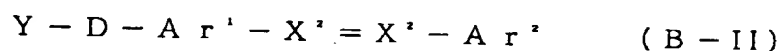
Ar''' は、芳香環上に少なくとも 1 個の酸無水物基をも

つほか置換基があってもよい芳香族基を示し、

Qは、ハロゲン原子を示す。]

で表される酸ハライド又は酸無水物を加え、塩基存在下に反応させることを特徴とする、請求項1のアゾ基含有カルボン酸無水物の製造法。

8. 式 (B-II)



[式中、

Ar^1 及び Ar^2 は芳香環上に置換基があってもよい芳香族基を示し、

Dは、 $-(CR^1R^2)_n-X^1-$ 、又は $-(CR^1R^2CR^1R^2-X^1)_n-$ を示し (但し、 R^1 及び R^2 は水素、又は置換基をもっているもよいアルキル基、 X^1 はO又はS、 n は2~20の整数を示す)、

X^2 はN又は CR^3 (ただし、 R^3 は水素、又は置換基をもっているもよいアルキル基を示す。) で、2つの X^2 は同じでも異なっているもよく、

Yは脱離基を示す。) で表される化合物と、
式 (B-III)



[式中、 Ar^4 は芳香環上に少なくとも1個のアミノ基をもつほか置換基があってもよい芳香族基を示す。] で表される化合物又はその塩とを、反応させることを特徴とする

請求項 4 のアミン化合物の製造法。

9. 請求項 1 ～請求項 3 のアゾ基含有カルボン酸無水物及び請求項 4 ～請求項 6 のアミン化合物から選ばれる少なくとも一の化合物を含んでなるポリイミド樹脂。

10. 請求項 1 ～請求項 3 のいずれかのアゾ基含有カルボン酸無水物を含む酸無水物成分と、アミン成分とを反応させて得られる請求項 9 のポリイミド樹脂。

11. 請求項 4 ～請求項 6 のいずれかのアミン化合物を含むアミン成分と、酸無水物成分とを反応させて得られる請求項 9 のポリイミド樹脂。

12. 請求項 1 ～請求項 3 のいずれかのアゾ基含有カルボン酸無水物を含む酸無水物成分と、請求項 4 ～請求項 6 のいずれかのアミン化合物を含むアミン成分とを反応させて得られる請求項 9 のポリイミド樹脂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01887

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl ⁶ C07C217/86, 213/06, 251/24, 245/08, C07D307/78, C08G73/10, 73/12, G02F1/1337 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl ⁶ C07C217/84, 213/06, 251/24, 245/08, C07D307/78, C08G73/10, 73/12, G02F1/13 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAS ONLINE		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP, 8-12759, A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), January 16, 1996 (16. 01. 96), Refer to claim & EP, 679733, A1	4-6, 8-9, 11-12
P, A	JP, 8-48772, A (Chisso Corp.), February 20, 1996 (20. 02. 96), Refer to claim (Family: none)	4-6, 8-9, 11-12
A	JP, 6-43465, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), February 18, 1994 (18. 02. 94), Refer to claim (Family: none)	1-3, 7, 9-10, 12
A	JP, 5-214101, A (Hitachi, Ltd.), August 24, 1993 (24. 08. 93), Refer to claim (Family: none)	1-3, 7, 9-10, 12
A	JP, 3-250028, A (Nippon Karritt K.K.), November 7, 1991 (07. 11. 91), Refer to claim (Family: none)	4-6, 8-9, 11-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search September 30, 1996 (30. 09. 96)		Date of mailing of the international search report October 8, 1996 (08. 10. 96)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01887

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 3597392, A (Monsanto Company), August 3, 1971 (03. 08. 71), Refer to claim (Family: none)	4-6, 8-9, 11-12
A	JP, 45-30471, B1 (CIBA Ltd.), October 2, 1970 (02. 10. 70), Refer to example 1 (Family: none)	4-6, 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01887

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

When the case wherein the polyimide resin contains any of the carboxylic acid anhydrides according to claims 1 to 3 but does not contain any of the amine compounds according to claims 4 to 6 is referred to as case (A), the case wherein the polyamide resin contains any of the amine compounds according to claims 4 to 6 but does not contain any of the carboxylic acid anhydrides according to claims 1 to 3 is referred to as case (B), and the case wherein the polyimide contains both the carboxylic acid and the amine compound is referred to as case (C), the invention of claim 9 includes cases (A) (B) and (C), that of claim 10 includes cases (A) and (C), and that of claim 11 includes cases (B) and (C), while the invention of

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☒ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01887

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet (1)

claim 12 falls under the case (C).

The invention of claim 12 and a group of inventions of claims 1 to 3 and 4 to 6 stand in a relation between final product and intermediate, and the inventions of claims 7 and 8 relate to processes for the production of the intermediates. Such being the case, a group of inventions of claims 1 to 3, 4 to 6, 7, 8 and 12 are, as insisted by the applicant, considered as relating to a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

When the inventions of claims 9 to 11 fall under the case (C), for the same reason as above, a group of inventions of claims 9 to 11 and a group of inventions of claims 1 to 3, 4 to 6, 7 and 8 are also considered as relating to a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

When the invention of claim 9 or 10 falls under the case (A), however, the amine compounds according to claims 4 to 6 are not contained in the basic chemical structure of the polyimide resin; and when the invention of claim 9 or 11 falls under the case (B), the carboxylic acid derivatives according to claims 1 to 3 are not contained in the basic chemical structure of the polyimide resin. Accordingly, in these cases, the invention of claim 9, 10 or 11 and a group of inventions of claims 1 to 3 and 4 to 6 cannot be considered as standing in a relation between final product and intermediate. Such being the case, a group of inventions of claims 1 to 3, 4 to 6, 7 and 8 and the invention of claim 9, 10 or 11 are not considered as relating to a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

Further, the invention of claim 12 and a group of inventions of claims 9 to 11 are, excepting the case wherein they fall under the case (C), not considered as having a common chemical structure between the polyimide resins; the invention of claim 11 and a group of inventions of claims 9 and 10 are, in the case wherein they fall under the case (A), not considered as having a common chemical structure between the polyimide resins; and the invention of claim 10 and a group of inventions of claims 9 and 11 are, when they fall under the case (B), not considered as having a common chemical structure between the polyimide resins. Such being the case, these invention cannot be considered as relating to a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

As described above, a group of inventions of claims 1 to 3, 4 to 6, 7, 8, 9, 10, 11 and 12 are not considered as relating to a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept as provided for in Section 13 of the Regulations under the Law concerning the International Application of the Patent Cooperation Treaty and Related Matters.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 96/01887

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. ' C 07 C 217/86, 213/06, 251/24, 245/08,
C 07 D 307/78, C 08 G 73/10, 73/12, G 02 F 1/1337

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. ' C 07 C 217/84, 213/06, 251/24, 245/08,
C 07 D 307/78, C 08 G 73/10, 73/12, G 02 F 1/13

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP.8-12759.A (日産化学工業株式会社), 16.1月.1996(16.01.96), 特許請求の範囲参照, & EP.679633.A1	4-6, 8-9, 11-12
P, A	JP.8-48772.A (チッソ株式会社), 20.2月.1996(20.02.96), 特許請求の範囲参照 (ファミリーなし)	4-6, 8-9, 11-12
A	JP.6-43465.A (日立化成工業株式会社), 18.2月.1994 (18.02.94), 特許請求の範囲参照 (ファミリーなし)	1-3, 7, 9-10, 12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.09.96

国際調査報告の発送日

08.10.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

柳 和子

印

4 H

9 4 5 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3445

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP. 5-214101. A (株式会社日立製作所) . 24. 8月. 1993 (24. 08. 93). 特許請求の範囲参照 (ファミリーなし)	1-3, 7, 9-10, 12
A	JP. 3-250028. A (日本カーリット株式会社) . 7. 11月. 1991 (07. 11. 91). 特許請求の範囲参照 (ファミリーなし)	4-6, 8-9, 11-12
A	US. 3597392. A (Monsanto Company) . 3. 8月. 1971 (03. 08. 71). 特許請求の範囲参照 (ファミリーなし)	4-6, 8-9, 11-12
A	JP. 45-30471. B1 (チバ・リミテッド) . 2. 10月. 1970 (02. 10. 70). 例 1 参照 (ファミリーなし)	4-6, 8

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの１の続き）

法第８条第３項（PCT 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第２文及び第３文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの２の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

ポリイミド樹脂が請求の範囲１－３の発明であるカルボン酸無水物を含み請求の範囲４－６の発明であるアミン化合物を含まない場合を(A)、請求の範囲４－６の発明であるアミン化合物を含み請求の範囲１－３の発明であるカルボン酸無水物を含まない場合を(B)、該カルボン酸無水物と該アミン化合物の両者を共に含む場合を(C)とすると、請求の範囲９の発明は(A)(B)(C)を、請求の範囲１０の発明は(A)(C)を、請求の範囲１１の発明は(B)(C)を包含し、請求の範囲１２の発明は(C)に該当する。

請求の範囲１２の発明と、請求の範囲１－３及び４－６の発明は最終生成物と中間体の関係にある。そして、請求の範囲７及び８の発明はこれら中間体化合物の製造法に相当するから、請求の範囲１－３、４－６、７、８及び１２の発明に関しては、出願人の主張の如く単一の一般的発明概念を構成するように連関しているといえる。

また、請求の範囲９－１１の発明に関しても、これらが上記(C)に該当する場合については、同様の理由により、請求の範囲１－３、４－６、７及び８の発明と単一の一般的発明概念を構成するように連関しているといえる。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のりしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

第II欄の続き

しかしながら、請求の範囲9、10の発明が上記(A)に該当する場合には、請求の範囲4-6の発明であるアミン化合物をその基本的化学構造として有せず、また、請求の範囲9、11の発明が上記(B)に該当する場合には、請求の範囲1-3の発明であるカルボン酸無水物をその基本的化学構造として有しないのであるから、請求の範囲9、10または11の発明と、請求の範囲1-3及び4-6の発明は、最終生成物と中間体の関係にあるとはいえない。したがって、請求の範囲1-3、4-6、7及び8の発明と、請求の範囲9、10または11の発明は、単一の一般的発明概念を構成するように連関しているとはいえない。

さらに、請求の範囲12の発明と請求の範囲9-11の発明とは上記(C)に該当する場合以外は、これらのポリイミド樹脂の間に共通する化学構造を有せず、請求の範囲11の発明と請求の範囲9、10の発明とは上記(A)に該当する場合は共通する化学構造を有せず、請求の範囲10の発明と請求の範囲9、11の発明とは上記(B)に該当する場合は共通する化学構造を有しない。したがって、これらの発明は単一の一般的発明概念を構成するように連関しているものとはいえない。

以上のとおりであるから、請求の範囲1-3、4-6、7、8、9、10、11及び12の発明は、特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律施行規則第13条に規定する単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明とすることはできない。